This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX GQ81 F

Sci 1285.218

Harvard College Library
Transferred
FROM
Chemical Laboratory

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FUENFUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 37.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Digitized by Google

Sci 1285·218
V

HARVARD COLLEGE LIBRARY
CHEMICAL LABORATORY
DEC 2 1930

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

INHALT

des siebenunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(14. Januar 1888.)

Seite

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.

I. A. Claus u. Al. Meixner: Zur Kenntniss des Narceïns 1

II. Fr. Kehrmann: Ueber Jodphenolsulfonsäuren (I. Mittheilung) 9

III. A. Claus: Ueber (2—5) Bibromcymol 14

R. Jacoby: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-Amidophenol 28

Zweites Heft.

(31. Januar 1888.)

A. C. Geitel: Ueber die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure, resp. deren Triglyceride 53

Br. Franke: Untersuchungen über Schlagwetter . . . 91

O. Loew: Einige Bemerkungen über Enzyme 101

J. Thomsen: Ueber die Reaction zwischen Gold und Chlor. Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 105

Digitized by Google

Seite
G. Gustavson: Ueber die Produkte der Einwirkung von Chloraluminium auf Acetylchlorid 108
P. Hautefeuille u. J. Margottet: Ueber Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde 111

Drittes und viertes Heft.

(24. Februar 1888.)

Br. Franke: Untersuchungen über Schlagwetter (Schluss) 113
Th. Curtius u. F. Henkel: Ueber die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung 137
Th. Curtius u. Fr. Göbel: Ueber Glycocolläther . . . 150
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.
IV. A. Claus u. Schoneveld van der Cloet: Ueber Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure 181
V. A. Claus u. H. Kurz: Zur Kenntniss der Chlornitrobenzoësäuren 196
A. Claus: Berichtigung 202
O. Loew: Zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose und Methylenitan 203
R. Otto: Ueber Benzoltetrasulfid und p-Toluoltetrasulfid (nach Untersuchungen von A. Milch) 207
E. Ostermayer: Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen 213

Fünftes Heft.

(7. März 1888.)

A. Röhrig: Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze 217
Cl. Winkler: Zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter“ 254
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.
VI. A. Claus: Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren 258

Digitized by Google

Sechstes und siebentes Heft.

(11. April 1888.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

40. M. Const. u. Al. Saytzeff: Ueber eine neue Isoölsäure, die feste Oelsäure 269

Mittheilungen aus dem agronomischen Laboratorium der Universität Kasan.

1. Bas. Sorokin: Die Anilide und Toluide der Glycosen 291
2. Derselbe: Wirkung von Anilin auf Isosaccharin 318
3. Derselbe: Wechselbeziehung zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben. Molekulares Drehungsvermögen des Anilids und Toluids der Dextrose, des Salicins und des Helicins 320

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.

VII. Fr. Kehrmann: Ueber Jodphenolsulfonsäuren (II. Mittheilung) 334

G. Neumann: Eine Methode zur Entwicklung von Salzsäure-, Ammoniakgas und Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwicklungsapparate 342

C. Willgerodt u. M. Ferko: Beiträge zur Kenntniss des Phenylhydrazins 345

Fr. Kehrmann: Ueber Dijodphenolsulfonsäure (Antwort auf E. Ostermayer's Abhandlung: Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure etc.) 359

Achtes Heft.

(28. April 1888.)

C. Willgerodt u. Genieser: Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms 361

N. v. Klobukow: Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen 375

Al. Faworsky: Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. I. Abhandlung 382

Digitized by Google

Seite
E. von Meyer: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls 396
J. Tröger: Verhalten des Cyanisobutyls und Cyanisoamyls gegen Natrium 407
E. v. Meyer: Zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanäthins aus Cyanäthyl 411
E. v. Cochenhausen: Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers 413

Neuntes Heft.

(2. Juni 1888.)

Al. Faworsky: Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. (Zweite Abhandlung) 417
Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids. Mittheilung aus dem Laboratorium von **A. Weddige.**
III. H. Finger: Ueber Benzazimid 431
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.
VIII. C. Willgerodt: Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen 446
IX. Derselbe: Vorläufige Mittheilungen zur Kenntniss der Hydrazine 449
X. A. Claus: Ueber die Constitution des Benzols und die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne 455
R. Fresenius: Chemische Untersuchung der kleinen Schützenhofquelle zu Wiesbaden 465
A. Michael: Ueber des Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcinol 469
Fr. Kehrmann: Berichtigung 472

Zehntes und elftes Heft.

(16. Juni 1888.)

A. Michael: Zur Constitution des Natriumacetessigäthers 473
Al. Faworsky: Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. (Dritte Abhandlung) 531

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

I. Zur Kenntniss des Narceïns;

von

Ad. Claus und Al. Meixner.

In einer Mittheilung[1]) über die Halogenalkyladditionsprodukte des Narceïns hatte der eine von uns beiläufig eines bei 162° schmelzenden Produktes erwähnt, das bei gelinder Oxydation des käuflichen Narceïns mit Kaliumpermanganat entsteht, und das damals als eine neue Base angesprochen wurde. Eine genauere Untersuchung hat ergeben, dass erst in diesem Präparat das reine Narceïn von der Zusammensetzung:

$$C_{23}H_{29}NO_9$$

vorliegt, während die käuflichen Präparate mit dem Schmelzpunkt 145° offenbar noch geringe Mengen anderer Substanzen enthalten, welche bei der gemässigten Oxydation[2]) durch Permanganat zuerst der Zersetzung anheimfallen. — Wendet man auf das käufliche Narceïn nahezu die gleiche Gewichtsmenge Permanganat und die zur Umsetzung nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure an, so kann man sicher sein, das reine Alkaloïd — wenn auch allerdings mit ziemlichem Verlust — zu erhalten. Dasselbe besitzt die

[1]) Claus u. Ritzefeld, Ber. 18, 1575.

[2]) Das Nähere findet sich: Al. Meixner, Beiträge zur Kenntniss des Narceïns, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1887.

Digitized by Google

für das Narceïn angegebenen Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der, wie gesagt, 162° (uncorr.) ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und in Chloroform, gar nicht in Aether und Benzol, und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Nadeln. —

Berechnet für $C_{23}H_{29}NO_9$:	Gefunden:
C = 59,61 %	59,42 %
H = 6,26 „	6,42 „

Das Platindoppelsalz erhält man aus der heissen wässrigen Lösung des salzsauren Salzes nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten in Form von schönen, goldgelben Nadeln, welche bei 195° (uncorr.) schmelzen: Sie sind in Wasser, ebenso in Salzsäure schwer löslich und enthalten kein Krystallwasser — die Analysen führen zu der Formel:

$$(C_{23}H_{29}NO_9 . HCl)_2 . PtCl_4.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,25 %	41,29 %
H = 4,48 „	4,64 „
N = 2,09 „	2,68 „
Pt = 14,76 „	14,77 „ bis 14,62 %.

Auch das reine Narceïn wird von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht oxydirt, so dass man, wie oben angedeutet, den Punkt, wenn die Verunreinigungen zerstört sind, nicht etwa an einem langsameren Verschwinden der Farbe des hinzugefügten Chamäleons erkennen kann. Wenn man reines Narceïn in der zu seiner Lösung nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure löst und nun mit einer 2procentigen Lösung von Permanganat titrirt, bis auch nach einigem Schütteln die violette Farbe nicht mehr verschwindet, so ist etwa die dreifache Gewichtsmenge Permanganat — das ist auf 1 Mol. Narceïn fast genau $4^1/_2$ Mol. Permanganat ($K_2Mn_2O_8$), oder nahezu 14 Atome Sauerstoff — verbraucht worden; und wenn man in genügend verdünnter Lösung und unter Einhaltung einer Temperatur von 20°—23° operirt hat, dann gelingt es, aus der nach dem Abfiltriren des Braunsteins erhaltenen, grünlich fluorescirenden Flüssigkeit eine schön krystallisirende Säure, wir nennen sie:

Digitized by Google

zu isoliren. — Zu ihrer Gewinnung ist es wesentlich, dass die Flüssigkeit, die bei der Oxydation von 20 Grm. Narceïn immerhin ein Volumen von mehr als 3000 Ccm. repräsentirt, beim Eindampfen genau neutral gehalten wird, und dass die Abscheidung der Säure aus der auf etwa 100—150 Ccm. eingeengten Salzlösung vorsichtig geschieht. Man verfährt dazu am besten so, dass man die wässrige Lösung mit Aether überschichtet und jedesmal nach dem Zusatz von einigen Tropfen nicht zu concentrirter Schwefelsäure tüchtig durchschüttelt. Dabei geht jedoch auch nach wiederholtem Ausschütteln nicht alle Narceïnsäure in die ätherische Lösung, sondern ein beträchtlicher Theil bleibt in der saueren, wässrigen Flüssigkeit gelöst. Um diesen zu gewinnen, wird zunächst mit Alkali neutralisirt, und nach event. weiterem Einengen der Lösung durch Zusatz von 2—3 Volumina Alkohol der grösste Theil des Kaliumsulfats ausgeschieden. Die durch Eindampfen vom Alkohol befreite Lösung wird sodann mit Silbernitrat versetzt, und der dadurch entstandene weisse Niederschlag nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat vom Schwefelsilberniederschlag wird zur Trockne eingedampft, und der Rückstand zur Entfernung der etwa noch anhängenden Spuren von Salpeter[1]) aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Narceïnsäure krystallisirt aus heissem Wasser in fast farblosen, ganz schwach gelblich gefärbt erscheinenden, glänzenden, dem rhombischen oder monoklinen System angehörenden Kryställchen, die von 3 Pinakoïdflächen begrenzt sind. Beim Erhitzen erleidet sie Zersetzung, indem sie unter Entwicklung von Kohlensäure und von Dimethylamin bei 184° (uncorr.) schmilzt. — Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform etc. ebenso, wie in heissem Wasser leicht löslich.

Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten 3 Mol. Krystallwasser und entsprechen, wie die folgenden analytischen Bestimmungen erweisen, in ihrer Zusammensetzung der Formel:

$$C_{15}H_{15}NO_8 + 3H_2O.$$

[1]) Das Salz ist in reinem Wasser nicht ganz unlöslich und kann daher ohne Verlust nicht ganz ausgewaschen werden.

Digitized by Google

Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 110°.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 13,81 %	13,82 %.

Die Analysen der bei 110° entwässerten Säure gaben folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,41 %	53,07 %—53,06 %
H = 4,45 „	4,59 „ — 4,64 „
N = 4,14 „	4,05 „

Die Ausbeuten an Narceïnsäure, die wir erhielten, betrugen im günstigsten Fall 8 % vom Gewicht des zur Oxydation gebrachten Narceïns. Die neben dieser Säure entstehenden Oxydationsprodukte bilden braune, syrupartige Massen, die wir nicht weiter untersucht haben.

Narceïnsaure Salze.

Die Narceïnsäure ist eine dreibasische Säure und bildet dem entsprechend drei Reihen von Salzen, von denen wir vorläufig die folgenden dargestellt und untersucht haben.

Trinatriumsalz: $C_{15}H_{12}NO_8 . Na_3$, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 17,12 %	17,07 %.

Dinatriumsalz: $C_{15}H_{13}NO_8 . Na_2 + 5H_2O$, in der gewöhnlichen Weise aus dem Trinatriumsalz durch Versetzen desselben mit dem halben Gewicht der zu seiner Darstellung verwendeten Menge Narceïnsäure dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen farblosen Nädelchen, welche $5H_2O$ enthalten und bei 85° (uncorr.) im Krystallwasser schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 19,10 %	19,17 %.

Die bei 110° entwässerte Verbindung liess finden:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 12,07 %	12,24 %.

Digitized by Google

Mononatriumsalz: $C_{15}H_{14}NO_8.Na + 4^1/_2H_2O$, bildet ebenfalls kleine Nädelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 18{,}41\,\%$	$18{,}61\,\%$.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Na = 6{,}40\,\%$	$6{,}81\,\%$.

Neutrales narceïnsaures Barium:

$$(C_{15}H_{12}NO_8)_2.Ba_3 + 5H_2O,$$

krystallisirt in feinen, schneeweissen, nach dem Trocknen zu einem Filz sich zusammenlegenden Nädelchen, die in Wasser recht leicht, in Alkohol dagegen kaum löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}69\,\%$	$7{,}79\,\%$.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 38{,}09\,\%$	$37{,}97\,\%$.

Neutrales narceïnsaures Silber: $C_{15}H_{12}NO_8.Ag_3$, aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt, bildet einen weissen, amorphen, pulverförmigen Niederschlag, der sich im feuchten Zustand am Licht leicht färbt und in reinem Wasser nicht unlöslich ist. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C = 27{,}35\,\%$	$27{,}06\,\%$
$H = 1{,}90$ „	$2{,}52$ „
$Ag = 49{,}23$ „	$49{,}53$ „ bis $49{,}08\,\%$.

Die Untersuchung weiterer Salze, sowie der Ester etc. der Narceïnsäure wird vorbehalten. Zunächst möchten die im Vorstehenden beschriebenen Derivate zur Charakterisirung der Narceïnsäure als dreibasischer Säure genügen, und wir haben das uns zu Gebot stehende Material zu einer eingehenderen Untersuchung der Zersetzungsprodukte der Narceïnsäure verwendet. Dabei hat sich denn ergeben, dass diese Säure beim Erhitzen auf $180^0 - 200^0$ fast glattauf zerfällt in Kohlensäure, Dimethylamin und eine neue Säure von der Zusammensetzung: $C_{12}H_8O_6$, die wir

Digitized by Google

als eine Dioxynaphtalsäure definirt haben. — Ueber die quantitativen Beziehungen, nach denen diese drei Zersetzungsprodukte entstehen, müssen wir uns den experimentellen Nachweis noch vorbehalten. Die Narceïnsäure wurde im Oelbad, dessen Temperatur auf 190°—200° gehalten wurde, unter Durchleiten eines langsamen Stromes von kohlensäurefreier Luft erhitzt und die Gase zuerst durch schwach erwärmte verdünnte Salzsäure, sodann durch Barytwasser geleitet. Aus der Salzsäure wurde ein Platindoppelsalz erhalten, dessen Platingehalt genau auf die Formel:

$$(NH.(CH_3)_2.HCl)_2.PtCl_4$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 39,24 %	39,19 %,

stimmt, in der Barytlösung entstand ein reichlicher Niederschlag von Bariumcarbonat, und nach beendeter Gasentwicklung hinterblieb ein geschmolzener, braungefärbter Rückstand, der beim langsamen Abkühlen bei etwa 146° zu einer strahligkrystallinischen Masse erstarrte.

Dioxynaphtalindicarbonsäure.

Man erhält diese Säure aus dem Schmelzungsrückstand der Narceïnsäure, da die anhängenden, braun gefärbten Verunreinigungen durch Umkrystallisiren kaum zu entfernen sind, am leichtesten rein durch Sublimation. Sie bildet, so gereinigt, lange, schneeweisse, meist federartig verzweigte Nadeln, die bei 162° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind in Aether, Chloroform etc. leicht löslich, lösen sich dagegen in heissem Wasser und ebenso auch in Alkohol nur in geringer Menge auf. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung hat denselben Schmelzpunkt 162° und dieselbe Zusammensetzung, wie das sublimirte Präparat; es tritt demnach bei der Sublimation eine Anhydridbildung nicht ein!

Die Analysen ergaben folgende auf die Formel:

$$C_{12}H_8O_6$$

gut stimmende Resultate:

Berechnet;	Gefunden:
C = 58,07 %	58,08 % bis 58,28 %
H = 3,23 „	3,64 „ „ 3,73 „

Digitized by Google

Salze der Dioxynaphtalsäure.

Neutrales Natriumsalz: $C_{12}H_6O_6 . Na_2 + 6H_2O$, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 27{,}00\,\%$	26,86 %.

Für das entwässerte Salz:

$Na = 15{,}07\,\%$	15,20 %.

Saures Natriumsalz: $C_{12}H_7O_6 . Na + 5\frac{1}{2}H_2O$, bildet kleine mikroskopische Nädelchen.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 26{,}82\,\%$	26,44 %.

Für das wasserfreie Salz:

$Na = 8{,}55\,\%$	8,42 %.

Neutrales Bariumsalz: $C_{12}H_6O_6 . Ba + 2H_2O$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung, die soweit eingedampft ist, dass sich eine Krystallhaut bildet, in kleinen, sternförmig gruppirten, farblosen Nädelchen aus.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 8{,}59\,\%$	8,98 %.

Für das entwässerte Salz:

$Ba = 35{,}77\,\%$	35,54 %.

Neutrales Silbersalz: $C_{12}H_6O_6 . Ag_2$, ist ein weisser, pulveriger Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,16 %	31,15 %
H = 1,52 „	1,93 „
Ag = 46,75 „	46,70 „ bis 46,76 %.

Ist mit der Untersuchung dieser Salze die Definirung der aus der Narceïnsäure entstehenden neuen Säure als einer zweibasischen Säure mit Sicherheit gegeben, so gelang es andererseits ohne Schwierigkeit, die ausser den vier Sauerstoffatomen der zwei Carboxylgruppen im Molekül der Säure noch enthaltenen zwei weiteren Sauerstoffatome durch Reduction mit Jodwasserstoff zu entfernen und so zu einer zweibasischen Säure von der Formel:

$$C_{12}H_8O_4$$

Digitized by Google

zu gelangen, die sich nun weiter direct als eine Dicarbonsäure des Naphtalins erkennen liess.

Naphthalsäure.

Zur Darstellung dieser Naphtalsäure wird die Dioxysäure mit etwa dem vierfachen Gewicht amorphen Phosphor und mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zu einem Brei angerührt, und dieser nach Zusatz von etwas Jod mehrere Tage lang erhitzt. Es ist schon nöthig, die Reaction 6—7 Tage lang im Gange zu erhalten, um eine einigermassen vollständige Reduction zu erzielen. Nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser wird mit Kali neutralisirt, die Lösung vom Phosphor abfiltrirt und das Filtrat concentrirt. Auf Zusatz von Säure scheidet sich die Naphtalsäure als flockiger Niederschlag ab und kann, da sie in Aether und auch in Wasser, selbst in kochendem, unlöslich ist, leicht rein und frei von etwa noch unverändert gebliebener Muttersubstanz erhalten werden. In Alkohol ist die Säure löslich und besitzt den Schmelzpunkt 250°—253°.

Genauer untersucht wurde bis jetzt nur das

Bleisalz, das aus der Lösung des neutralen Natronsalzes auf Zusatz von Bleinitrat als weiss-grauer Niederschlag erhalten wird, der wasserfrei und im Wasser unlöslich ist. Die Zahlen der Analysen führen zu der Formel:

$$C_{12}H_6O_4.Pb.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,20 %	34,31 %
H = 1,42 „	1,71 „
Pb = 49,16 „	49,55 „

Ausserdem wurde die Säure mit Kalk gemengt der Destillation unterworfen, und dabei wurde Naphtalin erhalten, welches sowohl durch den Geruch, wie durch die Krystallform und den Schmelzpunkt, der als 79° bestimmt wurde, identificirt werden kannte.

In ihren Eigenschaften steht diese von uns aus dem Narceïn erhaltene Naphtalsäure der sogenannten γ-Naphthalindicarbonsäure von Wichelhaus und Darmstädter[1]) am nächsten; doch können erst weitere Unter-

[1]) Ann. Chem. 152, 309.

Digitized by Google

suchungen über die Frage, ob sie wirklich mit dieser Säure identisch ist, entscheiden. Mit der bestuntersuchten Säure der gleichen Zusammensetzung, der Naphtalsäure aus Acenaphten, ist sie sicher nicht identisch!

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass das Narceïn in naher Beziehung zu dem Naphtalin steht. Ohne weiteres jedoch den Schluss daraus zu ziehen, dass in dem Narceïn wirklich ein Naphtalinkern als solcher vorhanden sein müsse, scheint uns nicht gerechtfertigt, vielmehr gestatten unsere Versuche nur den Schluss, dass in dem Kohlenstoffkern des Narceïns ein Complex enthalten ist, welcher sich unter Umständen zu einem Naphtalinkern schliesst und die Narceïnsäure als ein Derivat einer Naphtalsäure entstehen lässt. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir aus dem reinen Narceïn (Schmelzp. 162°) durch Oxydation mit Eisenchlorid Hemipinsäure nicht erhalten konnten. Eisenchlorid scheint auf reines Narceïn gar nicht einzuwirken, doch werden auch in dieser Richtung unsere Versuche, die wir zunächst auf die Oxydation der Additionsprodukte des Narceïns mit Halogenalkylen und der aus diesen sich ableitenden Basen ausgedehnt haben, fortgesetzt.

Freiburg i. B., December 1887.

II. Ueber Jodphenolsulfonsäuren;

von

Fr. Kehrmann.

I. Mittheilung.

Schon seit einiger Zeit wurden von mir in Gemeinschaft mit Herrn A. L. Guitermann im organischen Laboratorium der Basler Universität Versuche in der

Digitized by Google

Absicht ausgeführt, zu den jodirten Phenolsulfonsäuren zu gelangen, da Repräsentanten dieser Körperklasse bisher kaum bekannt sind und durch ihre Darstellung eine fühlbare Lücke in unserer Kenntniss der halogensubstituirten Phenolsulfonsäuren ausgefüllt sein würde.

Diese Versuche wurden von mir im hiesigen Laboratorium fortgesetzt; wegen ihrer Unvollständigkeit würde eine Publikation der erlangten Resultate noch hinaus geschoben worden sein, wenn nicht inzwischen von anderer Seite das gleiche Gebiet bearbeitet worden wäre.

E. Ostermayer[1]) hat nämlich ähnliche Versuche ebenfalls bereits seit einiger Zeit ausgeführt in der Absicht, zu voraussichtlich wirksamen antiseptischen Mitteln zu gelangen, und die Firma Trommsdorff in Erfurt hat kürzlich ein Verfahren zum Patent angemeldet, wonach jodirte Phenolsulfonsäuren gebildet werden, wenn Paraphenolsulfonsäure, Orthophenolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure (welche, ist nicht erwähnt) und Thymolsulfonsäure in saurer Lösung und in Gegenwart von Oxydationsmitteln mit Jod behandelt werden.

Die betreffende Patentschrift nun besagt Folgendes[1]):

„Behandelt man die bekannten Phenolsulfonsäuren oder deren Salze mit ihrer äquivalenten Menge Jod in Form von Jodsäure und Jod u. s. w. u. s. w. . . . . so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Gemisch mehrerer jodirter Sulfonsäuren aus. Zunächst krystallisirt bei Anwendung des paraphenolsulfonsauren Kaliums eine in Wasser schwerlösliche Jodparaphenolsulfonsäure aus, während aus dem bei gelinder Wärme eingedampften Filtrat eine leicht lösliche Jodphenolparasulfonsäure anschiesst. Die schwerer lösliche krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schönen, farblosen, säulenförmigen Nadeln, die leichtlösliche in farblosen Schuppen."

In ganz derselben Weise wurde eine schwer und eine leicht lösliche Jodorthophenolsulfonsäure erhalten.

Die beiden so erhaltenen angeblichen Jodparaphenolsulfonsäuren wurden unter dem Namen „Sozojodol" I und II

[1]) Privatmittheilung.

Digitized by Google

von Tromsdorff in Erfurt auf der chemischen Ausstellung der jüngsten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden ausgestellt. Nach einer von Dr. Lassar[1]) in der Section für Dermatologie gemachten Angabe soll Trommsdorff's „Sozojodol" eine Monojodparaphenolsulfonsäure von der Formel $C_6H_3.J.OH.SO_3—OH$ sein und 42% Jod enthalten.

In Betreff des schwer löslichen Sozojodols Nr. I nun muss constatirt werden, dass es weder 42% Jod enthält. noch überhaupt eine Monojodphenolsulfonsäure darstellt. Löst man ein Molekül paraphenolsulfonsaures Kalium in überschüssiger, etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und fügt unter stetem Umschwenken 1 Atom Jod in Gestalt einer gemischten Lösung der berechneten Mengen Jodkalium und jodsaures Kalium allmählich hinzu, so scheidet sich fein vertheiltes Jod aus, welches ziemlich schnell wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit lange, weisse Nadeln auszuscheiden, deren Menge gegen Ende der Operation breiartiges Erstarren der Lösung zur Folge hat. Werden diese Nadeln abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man mehrere Centimeter lange, stark lichtbrechende, dünne Prismen, welche nach Darstellung und Eigenschaften identisch sind mit „Sozojodol I schwer löslich" und also nach Ostermayer eine Monojodsulfonsäure sein sollen. Allein dem ist nicht so; diese Krystalle sind das primäre Kaliumsalz einer Dijodphenolsulfonsäure, wie die genaue Untersuchung der mehrmals umkrystallisirten Substanz beweist.

Eine Wasserbestimmung des lufttrocknen primären Kaliumsalzes ergab 2 Mol. Krystallwasser.

Berechnet für $C_6J_2H_2KSO_4+2$ aqu.:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}2\%$	7,50%.

Die Analyse des bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab folgende Werthe:

---

[1]) Tageblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden Nr. 8, S. 341—342.

Digitized by Google

Berechnet für $C_6J_2H_3KSO_4$:	Gefunden: I.	II.
J = 54,74 %	52,20	55,00 %
K = 8,40 „	8,36	—
S = 6,89 „	6,70	7,06 „

Die Ansbeute beträgt 70 %—80 % der Theorie.

Das Salz schmilzt noch nicht bei 270° und beginnt sich bei dieser Temperatur zu zersetzen. Die heiss gesättigte Lösung lässt es beim Erkalten in prachtvollen, langen Nadeln auskrystallisiren. Beim langsamen Verdunsten erhält man kurze, dicke Prismen. Seine wässrige Lösung kann ziemlich lange ohne wesentliche Zersetzung gekocht werden.

Secundäres Kaliumsalz: $C_6H_2K_2J_2SO_4$. Löst man das saure Salz in heissem Wasser und neutralisirt mit Kaliumcarbonat oder Kali, so krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung das secundäre Salz in scheinbar quadratischen Formen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $C_6K_2J_2H_2SO_4$:	Gefunden:
K = 15,54 %	15,90.

Lässt man seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man wasserhaltige, an der Luft schnell verwitternde Krystalle.

Primäres Baryumsalz: $(C_6J_2H_2OHSO_3)_2Ba + 3\,aq.$ wird aus dem entsprechenden Kaliumsalz durch Versetzen seiner warm gesättigten Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum und Erkaltenlassen in weissen, glänzenden Nadeln erhalten und ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden: I.	II.
Ba = 13,88 %	13,92	13,90

Das Salz war für die Analyse bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes ergab:

Berechnet für $(C_6J_2H_2OHSO_3)_2Ba + 3\,aq.$:	Gefunden:
H_2O = 5,2 %	5,60 %

Das primäre Kupfersalz bildet weisslichgrüne, lange, monokline Prismen, leicht löslich in Wasser mit brauner

Digitized by Google

Farbe, das primäre Silbersalz einen feinpulverigen, fast unlöslichen, lichtbeständigen, weissen Niederschlag.

Freie Säure. Suspendirt man das primäre Bayumsalz in Wasser und zersetzt mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, ein Ueberschuss der letzteren ist möglichst zu vermeiden, so krystallisirt aus dem vorsichtig auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampften Filtrat, wobei sich die Lösung unter geringer Zersetzung etwas bräunlich färbt, die freie Säure nach kurzem Stehen im Exsiccator in gut ausgebildeten, grossen, monosymmetrischen Prismen, welche Krystallwasser enthalten und an feuchter Luft bald zerfliessen. Ueber Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei die Krystalle unter Wasserverlust opak werden, ergaben sie folgende Zahlen bei der Verbrennung:

Berechnet für $C_6H_4J_2SO_4$:	Gefunden:
C = 16,90 %	16,89 %
H = 0,96 „	1,20 „

Bei langsamem Erhitzen der Krystalle auf 100° werden dieselben unter Wasserverlust undurchsichtig und schmelzen dann ganz scharf bei 120° zu einer dünnen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 190° tritt dann Zersetzung unter Jodabscheidung ein.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch starke Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure zum Theil krystallinisch ausgeschieden.

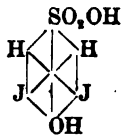
Beim Eindampfen und Kochen, namentlich einer freie Mineralsäure enthaltenden Lösung tritt starke Zersetzung unter Braunfärbung und Ausscheiden von Jod ein.

In der bei der Darstellung des Kaliumsalzes restirenden Mutterlauge ist noch ziemlich viel unverändertes paraphenolsulfonsaures Kalium enthalten. Ein einziges Mal wurden nach wochenlangem Stehen aus derselben glänzende Blättchen erhalten, welche Jod enthielten, deren Menge jedoch zur Untersuchung zu gering war. Es scheinen daher bei der von uns eingehaltenen Art der Jodirung wesentliche Mengen anderer Produkte nicht gebildet zu werden.

Was nun die Stellung der beiden in die Paraphenol-

Digitized by Google

sulfonsäure eingetretenen Jodatome betrifft, so ist es nach den vorliegenden Analogien wohl zu erwarten, dass von den vier möglichen Isomeren hier die Verbindung vorliegt, welche die beiden Jodatome zu einander in Metastellung und dem Hydroxyle benachbart enthält, wie es folgende Structurformel zeigt:



Diese Voraussetzung bedarf noch der experimentellen Bestätigung, welche baldmöglichst erbracht werden soll. Ueber die in Angriff genommene Jodirung anderer Phenolsulfosäuren und zwar der Orthophenolsulfosäure, der Thymol-, Kresol-, Naphtholsulfosäuren, soll ebenfalls später berichtet werden. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich von Hrn. A. Jackson unterstützt, und will ich nicht verfehlen ihm an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank zu sagen.

Freiburg i. Br., im December 1887.

III. Ueber (2—5) Bibromcymol;

von

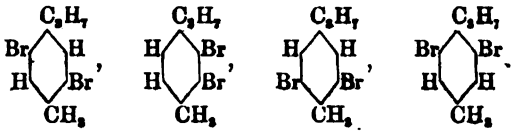
Ad. Claus.

Durch directe Einführung von 2 Atomen Brom für Wasserstoff in das p-Cymol erhält man nur ein beständiges Bibromderivat, welches zuerst von mir und Wimmel[1]) beschrieben und auf sein Verhalten gegen Oxydationsmittel etc. untersucht worden ist. — Durch diese Untersuchungen wurde festgestellt, dass in diesem Bibromcymol die beiden Bromatome am Benzolkern angelagert sind, und es handelte sich nun darum, für die Stellung derselben unter den folgenden 4 möglichen Formeln zu entscheiden:

[1]) Ber. 13, 902.

Digitized by Google

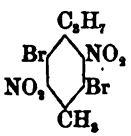
I. II. III. IV.



Wie aus den weiter unten ausführlich beschriebenen Versuchen hervorgeht, kommt unserm Bibromcymol die der Formel I entsprechende Structur zu; ich bezeichne die Verbindung daher als Para- oder (2—5) Bibromcymol.[1])

Zunächst hatte ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Th. Meyer[2]) die Einwirkung von Nitrirungsmitteln auf das Bibromcymol studirt, und dabei hatte sich ergeben, dass unter der Einwirkung eines Gemisches von Salpeterschwefelsäure wesentlich drei Nitroprodukte entstehen, von denen jedoch nur eins ein directes Nitroderivat des Bibromcymols ist. — Die Trennung und Reindarstellung dieser drei Nitrirungsprodukte ist ziemlich umständlich und gelingt am besten durch Combination von fractionirter Auflösung des Rohproduktes in Petroleumäther mit wiederholter fractionirter Krystallisation der auf diese Weise erhaltenen Lösungen und durch weiteres, ebenfalls noch oft zu wiederholendes Umkrystallisiren aus Eisessig oder Chloroform, bis sich die constanten Schmelzpunkte 149°—142° und 89° ergeben. — Von diesen drei Verbindungen ist die bei 149° schmelzende:

Binitrobibromcymol, dem die folgende Structur zukommt:



Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform ziemlich leicht, in Petroleum schwerer löslich, und krystallisirt in der Regel in aus Säulen oder Nadeln

[1]) In allen mit Zahlen gegebenen Ortsbestimmungen ist stets von der Methylgruppe des p-Cymols als 1 ausgegangen.

[2]) Ueber Nitro- und Sulfon-Derivate des Bibromcymols: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1881.

Digitized by Google

gebildeten, warzenförmigen Aggregaten: Nur beim Erkalten einer heissgesättigten alkoholischen Lösung erhält man auch einzelne, feine Nadeln, die dann farblos erscheinen, während die charakteristischen Krystallaggregate immer eine deutlich gelbe Färbung zeigen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,42 %	31,30 %
H = 2,62 „	3,35 „
N = 7,33 „	7,72 „
Br = 41,88 „	42,24 „

Das Binitrobibromcymol ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Von rauchender Salpetersäure wird es auch nach längerem Erhitzen auf 280° im geschlossenen Rohr nur unvollständig zersetzt, und durch alkoholische oder concentrirte wässrige Kalilauge wird es auch nach stundenlangem Kochen kaum angegriffen; wenigstens sind dann nur Spuren von Brom in den alkalischen Lösungen nachzuweisen, und abgesehen von einer mehr oder weniger schwachen Braunfärbung erhält man das unveränderte Präparat wieder. Auch alkoholische Ammoniaklösung ist selbst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° ohne Einwirkung, und Anilin kann vom Binitrobibromcymol ohne Umsetzung abdestillirt werden; diese letztere Reaction kann man praktisch benutzen, um das Binitrobibromcymol in einfacher Weise von der bei 142° schmelzenden Nitroverbindung frei zu erhalten, da diese beim Kochen mit Anilin leicht ein Bromatom unter Bildung eines in Alkohol schwerer löslichen Anilids austauscht.

Das zweite bei 142° schmelzende Nitroprodukt ist ein: Binitrobibromtoluol. Es ist nicht leicht, diese Verbindung absolut rein von dem zuerst beschriebenen Cymolderivat zu erhalten, das kommt wohl auch in den folgenden Analysen etwas zum Ausdruck, doch lassen dieselben, ebenso wie die unten angeführten Analysen des aus ihm dargestellten Anilids an der Zusammensetzung keinen Zweifel:

Berechnet für $C_7H_4Br_2(NO_2)_2$:	Gefunden:
C = 24,71 %	24,92 % — 24,77 %
H = 1,18 „	2,00 „ — 1,69 „
N = 8,24 „	7,98 „ — 8,55 „
Br = 47,06 „	48,00 „ — 47,37 „

Digitized by Google

Das Binitrobibromtoluol ist, ausser in Wasser, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, und krystallisirt meist in kleinen, spitzen, schwachgelblichen Nadeln; beim langsamen Auskrystallisiren aus den Lösungen in Eisessig oder Chloroform erhält man jedoch unter Umständen grosse, schön ausgebildete gelbe Prismen von mehreren Centimetern Länge. Beide Formen schmelzen constant bei 142° (uncorr.). — Es sublimirt ziemlich leicht zu dünnen, kleinen Blättchen.

Das Binitrobibromtoluol enthält ein unter der Einwirkung von alkalischen Reagentien leicht austauschbares Bromatom. Beim Behandeln mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge entsteht schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, eine braune, schliesslich fast schwarze Lösung, aus der — nach dem Entfernen des Alkohols — durch Salpetersäure eine braunrothe, harzige Masse gefällt wird: offenbar ein Phenol, das wir jedoch bisher nicht näher untersucht haben. In der von diesem Niederschlag abfiltrirten Lösung ist Brom in Form von Bromwasserstoff in reichlicher Menge enthalten.

Ein handlicheres Produkt erhält man durch die Einwirkung von Anilin. Erhitzt man nämlich das Binitrobibromtoluol mit überschüssigem Anilin einige Zeit auf den Siedepunkt des letzteren, und destillirt dann das unveränderte Anilin ab, so hinterbleibt ein fester, dunkelrother Rückstand, der beim Umkrystallisiren schöne, orangerothe, glänzende Nadeln liefert. Diese Verbindung ist:

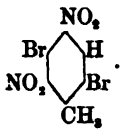
Binitrobromtolyl-Anilin: $N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H.CH_3.(NO_2)_2.Br, \\ H \end{cases}$

das in seinem Aeussern dem Dinitrophenyl-Anilin aus α-Dinitrochlorbenzol und Anilin ausserordentlich ähnlich ist. Dieses Anilin ist unlöslich in Wasser, nur sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Eisessig und Chloroform. Es schmilzt bei 116° (uncorr.). Durch Kochen mit Kalilauge wird es nur langsam angegriffen und liefert bei anhaltender Einwirkung derselben eine ebensolche braune Lösung, wie sie auch aus dem Binitrobibromtoluol selbst erhalten wird. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,32 %	45,06 %—44,55 %
H = 2,84 „	3,34 „ — 3,01 „
N = 11,93 „	12,05 „ —11,66 „
Br = 22,73 „	22,77 „ —22,99 „

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass dieses Binitrobibromtoluol aus dem im folgenden näher zu beschreibenden Mononitrobibromtoluol durch weitergehende Nitrirung entstanden[1]) ist; und da für das Letztere (s. w. u.) nachgewiesen ist, dass es sich vom Bibromcymol in der Weise ableitet, dass die Nitrogruppe in Parastellung zur Methylgruppe, also an die Stelle des Propyls getreten ist, so folgt mit ziemlicher Bestimmtheit für unser Binitrobibromtoluol die folgende Structurformel:



Und danach ist es unzweifelhaft das in Stellung 5, also in Orthostellung zu jeder der beiden Nitrogruppen, stehende Bromatom, welches bei den oben beschriebenen Reactionen ausgetauscht wird. Ich behalte mir vor, nach Beendigung weiterer Versuche auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Das dritte, bei der Nitrirung des Bibromcymols entstehende Produkt endlich tritt, wenn in der oben beschriebenen Weise mit Salpeter-Schwefelsäure nitrirt wird, nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge auf; dagegen wird es nach Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit R. Graetzel[2]) ausgeführt habe, leicht in reichlicher Menge erhalten, wenn man das Bibromcymol mit rauchender Salpetersäure allein und unter Vermeidung von Druck einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Diese Verbindung ist ein: Mononitrobibromtoluol, das offenbar nur deshalb

[1]) Versuche, dieses direct nachzuweisen, habe ich soeben in Angriff nehmen lassen.

[2]) S. dessen Inaug.-Dissertat.: Zur Kenntniss des Bibromcymols, Freiburg i. B. 1884.

Digitized by Google

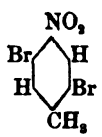
unter den zuletzt angegebenen Bedingungen in reichlicherer Menge, resp. als fast einziges Produkt, erhalten wird, weil es sonst zu dem oben beschriebenen Binitrobibromtoluol weiter nitrirt wird.

Das Nitrobibromtoluol ist von den 3 Nitrirungsprodukten des Bibromcymols das in Petroleum, Alkohol etc. am leichtesten lösliche; es krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die namentlich aus heisser Weingeistlösung schön, bis zu 3 Cm. Länge, erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt ist 87° (uncorr.), und mit Wasserdampf sind sie flüchtig.

Bei den Analysen erhielt Graetzel folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 54,23 %	53,7 %
N = 4,74 „	4,74 %

Nach seinen Eigenschaften ist dieses Nitrobibromtoluol identisch mit der von Nevile und Winther[1]) einerseits beim Nitriren des sogenannten p-Bibromtoluol, andererseits durch Austausch der Amidgruppe gegen Brom aus dem o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin ($C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{B}r.\overset{4}{N}O_2.\overset{5}{N}H_2$) erhaltenen Verbindung, der ihrer Entstehung nach zweifellos die Structur:



zuzuschreiben ist. Um die Beziehungen unseres Nitrobibromtoluols ausser jeden Zweifel zu setzen, haben wir es zunächst zu dem entsprechenden Bibromtoluidin reducirt, und dieses dann durch Entbromung in das ihm zu Grunde liegende Toluidin übergeführt.

Für die erstere Reaction fand Graetzel Zink und Salzsäure als das beste Reductionsmittel. Es wurde dabei leicht das schon von Wroblevsky[2]) beschriebene p-Bibrom-p-Toluidin — das 2—5 p-Toluidin — erhalten. Dasselbe krystallisirt, nachdem es am einfachsten durch Destillation

[1]) Ber. 13, 972.

[2]) Ann. Chem. 168, 185.

Digitized by Google

mit Wasserdampf gereinigt ist, beim Eindunsten der alkoholischen Lösung langsam in aus Nädelchen gebildeten warzenförmigen Aggregaten, deren Schmelzpunkt zu 85° (uncorr.) gefunden wurde. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man es als einen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen einen aus feinen Nädelchen bestehenden Filz bildet, dessen Schmelzpunkt zu 83° (uncorr.) sich ergab.

Die Analysen dieses Bibromtoluidins führten Herrn Graetzel zu folgenden Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 60,37 %	59,81 %
N = 5,24 „	5,65 „

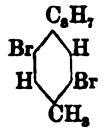
Wie schon von Wroblewsky angegeben ist, bildet dieses 2—5 Bibrom-p-Toluidin weder ein salzsaures Salz noch eine Platinchloridverbindung und ebensowenig lässt sich nach unseren Erfahrungen ein oxalsaures Salz darstellen. Durch langes Schütteln seiner wässrig-alkoholischen Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam gelang es, die Verbindung zu entbromen, und das bei dieser Reduction erhaltene Toluidin konnte nun durch seinen Schmelzpunkt (45°), sowie durch Darstellung des krystallisirten Oxalates mit aller Sicherheit als p-Toluidin festgestellt werden.

Aus den Resultaten dieser Versuche geht also mit absoluter Sicherheit hervor, dass in dem Nitrobibromtoluol die Nitrogruppe zur Methylgruppe in Parastellung steht: Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Bibromcymol wird demnach der Propylrest wegoxydirt und an seine Stelle tritt eine Nitrogruppe: Eine Reaction, zu der meines Wissens ein Analogon bis jetzt noch nicht bekannt ist! Uebrigens sei erwähnt, dass in besonders zu diesem Zweck angestellten Versuchen die ununterbrochene Entwicklung von Kohlensäure während der Reaction nachgewiesen wurde.

Auch der Stellungsnachweis für die beiden Bromatome im Bibromcymol ist mit den obigen Versuchen wohl in einwandsfreier Weise geliefert, denn da aus ihm

Digitized by Google

dasselbe Nitrobibromtoluol entsteht, welches beim Nitriren des p-Bibromtoluols erhalten wird, so müssen auch im Bibromcymol die beiden Bromatome zu einander in Parastellung stehen, und seine Structur entspricht daher dem Schema:



Gleichzeitig mit den zuletzt erwähnten Versuchen hatte ich übrigens in Gemeinschaft mit E. Kirsch[1]) die Ortsbestimmung für die Bromatome im Bibromcymol auf eine andere Weise in Angriff genommen, indem wir das Bibromcymol zunächst zu Bibromterephtalsäure oxydirten und diese durch Destillation mit Kalk in die entsprechende Bibrombenzoësäure, resp. in das entsprechende Bibrombenzol überzuführen suchten. — Indessen geht das nicht so einfach und glatt, wie man vielleicht von vornherein hätte erwarten können, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen und mit Aufwendung von sehr reichlichem Material ist es uns gelungen, das gewünschte Bibrombenzol zu erhalten; die Reaction so zu leiten, dass nur eine Carboxylgruppe abgespalten wird, und Bibrombenzoësäure entsteht, erscheint nach unseren Erfahrungen überhaupt nicht möglich. Die besten Ausbeuten an Bibrombenzol erhielten wir bei folgender Verfahrungsweise: die Bibromterephtalsäure wird mit der berechneten Menge frisch geglühten Kalks (2 Mol. CaO auf 1 Mol. Säure) innig gemengt, und von der Mischung kleine Portionen, nicht mehr als $2—2^1/_2$ Grm., in Verbrennungsröhren, die auf der einen Seite zugeschmolzen sind, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet. Die Verbrennungsröhren werden nun mit der Saugpumpe in Verbindung gesetzt und nachdem eine ziemliche Luftverdünnung erreicht ist, wird zuerst langsam erwärmt und allmählich die Temperatur bis gegen 300° gesteigert. Das Einhalten dieser Bedingungen ist für das Gelingen der Operation ab-

[1]) Beiträge zur Kenntniss des Bibromcymols, Inaug. Dissertat. Freiburg i. B. 1884.

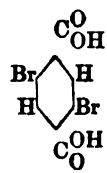
Digitized by Google

solut nothwendig, und namentlich wenn man rasch erhitzt und die Temperatur über den genannten Grad steigen lässt, dann geräth die ganze Masse auf einmal zum Aufglühen, ein Sublimationsprodukt entsteht nicht, und der Rückstand bildet eine grauschwarze pyrophorische Masse, die, sobald sie beim Ausgiessen der Röhren mit der Luft in Berührung kommt, sich von selbst entzündet. Die Ausbeute an Sublimationsprodukt ist übrigens auch im günstigsten Fall immerhin eine recht geringe, und wir haben die Produkte aus etwa 50 in der eben beschriebenen Weise beschickten Röhren nöthig gehabt, um aus ihnen das erhaltene Bibrombenzol in reinem Zustand und in der zur sichern Definition erforderlichen Menge darzustellen. In Uebereinstimmung mit der von Graetzel ausgeführten Ortsbestimmung ergab sich dasselbe als Parabibrombenzol, welches, aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen krystallisirt, mit dem Schmelzp. 89° erhalten wurde. Eine von Kirsch ausgeführte Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 67,79 %	67,39 %

Was die Darstellung der Bibromterephtalsäure aus dem Bibromcymol anbetrifft, so sei erwähnt, dass dieselbe recht günstige Resultate liefert, wenn man eine verdünntere Salpetersäure, als von mir und Wimmel (l. c. S. 904) angegeben ist, verwendet, und das Bibromcymol mit dem 20fachen Gewicht einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12 etwa 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Wir haben so bis zu 60 % von dem Gewicht des angewendeten Bibromcymols an reiner Bibromterephtalsäure erhalten.

Von noch nicht bekannten Derivaten der p-Bibrom-(oder (2—5) Bibrom)terephtalsäure, der nach unseren Versuchen also die Structur:



zukommt, hat Hr. Kirsch die folgenden dargestellt:

Digitized by Google

(2—5) Bibromterephtalsäurechlorid:

$$C_6H_2 . \overset{2}{Br} . \overset{5}{Br} . (\overset{1}{COCl}) . (\overset{4}{COCl}),$$

wird leicht durch Erwärmen der Säure mit Phosphorpentachlorid erhalten; krystallisirt aus Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in grossen, fast farblosen, glänzenden Prismen, die ziemlich beständig sind und erst nach längerem Liegen an der Luft ein mattes Aussehen erhalten. Sie sind in Benzol und Petroleumäther fast unlöslich und schmelzen bei 80°—81° (uncorr.)

Berechnet:	Gefunden:
C = 26,32 %	26,51 %
H = 0,55 „	0,61 „
Br = 44,32 „	44,79 „ [1])
Cl = 19,66 „	19,49 „

(2—5) Bibromterephtalsäureamid:

$$C_6H_2 . (\overset{2\,5}{Br})_2 . (\overset{1}{CONH_2})(\overset{4}{CONH_2}),$$

aus der ätherischen Lösung des Säurechlorids durch trocknes Ammoniakgas gefällt, bildet ein weisses, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther unlösliches Pulver. In Schwefelkohlenstoff ist es allerdings nur in sehr geringer Menge löslich, und scheidet sich beim Eindunsten dieser Lösung in kleinen, feinen Nädelchen ab. Es hat keinen Schmelzpunkt und verkohlt beim Erhitzen etwa bei 300° ohne zu schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 29,81 %	30,10 %
H = 1,86 „	2,11 „
N = 8,70 „	8,98 „
Br = 49,68 „	49,85 „

Von den Salzen der Bibromterephtalsäure ist in der Mittheilung von mir und Wimmel[2]) nur das aus

[1]) Aus dem Gesammtbefund an Halogensilber durch Abzug des gefundenen Chlorsilbers berechnet.

[2]) Ber. 13, 905: Es findet sich in den dort angegebenen Zahlen ein sinnentstellender Druckfehler, insofern sich der mit den analytischen Resultaten gut übereinstimmende Gehalt von 28,72 % Ba nicht für die Formel: $Ba . C_8H_2BrO_2$, sondern für die Formel: $Ba . C_8H_2Br_2O_4 + H_2O$ berechnet.

Digitized by Google

wässrigem Alkohol erhaltene Barytsalz, welches, bei 150° getrocknet, noch 1 Mol. H_2O enthält, angeführt. Aus der genügend concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sich dasselbe Salz in kaum krystallinischen Häuten ab, die lufttrocken 2 Mol. Wasser enthalten:

Berechnet für $Ba \cdot C_8H_2Br_2O_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
Ba = 27,66 %	27,31 %

Das bibromterephtalsaure Silber fällt aus den concentrirten Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz von Silbernitrat als weisse, klumpige Masse; es färbt sich bald am Licht violett, hält hartnäckig Wasser und verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur plötzlich; dabei dehnt es sich sehr aus, ohne jedoch zu schmelzen. In heissem Wasser ist es löslich — die Bestimmung des Wassergehaltes konnte nicht direct ausgeführt werden, da das Wasser jedenfalls erst über 150° entweicht und bei dieser Temperatur schon eine merkliche Zersetzung unter Braunfärbung eingetreten ist.

Berechnet für $Ag_2 \cdot C_8H_2Br_2O_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
Ag = 37,63 %	37,75 %—37,65 %—37,76 %.

Das Kupfersalz ist ein schön dunkelgrüner, das Bleisalz ein weisser Niederschlag.

Durch gelinde Oxydation entsteht, wie schon früher l. c. erwähnt, aus dem Bibromcymol eine Säure von der Formel: $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, die wir Bibromcymolsäure genannt haben. Als charakteristisch für diese Säure sei noch erwähnt:

Das Natriumsalz, das sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet: es bildet prachtvolle, seideglänzende, platte, farblose Nadeln, die ihren Krystallwassergehalt leicht verlieren und dann ihren Glanz einbüssen und undurchsichtig werden.

Auch das Ammoniumsalz krystallisirt leicht in grösseren Nadeln: es ist in Wasser auffallend schwer löslich, sodass eine einigermassen concentrirte Lösung der Säure auf Zusatz von Ammoniak sofort eine directe Ausscheidung von feinen, nadelförmigen Krystallen gibt; dieselben schmelzen gegen 172° und verflüchtigen sich unter Dissociation.

Das Calciumsalz krystallisirt in Krystallaggregaten,

Digitized by Google

die aus sternförmig gruppirten Nädelchen bestehen; dieselben enthalten 4 Mol. Wasser, welche beim Erhitzen auf 150° entweichen.

Berechnet für $Ca.(C_{10}H_9Br_2O_2)_2+4H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 9{,}55\,\%$	9,34 %.

Das Silbersalz fällt aus den concentrirten Salzlösungen auf Zusatz von Silbernitrat als weisse, lockere Masse. Es bildet nach dem Trocknen ein amorphes Pulver, das wasserfrei ist, und beim Erhitzen ruhig verbrennt. Es ist in kochendem Wasser löslich und kann aus dieser Lösung in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. In dieser Form enthält es 3 Mol. Krystallwasser.

Berechnet für $Ag.C_{10}HgBr_2O_2+3H_2O$:	Gefunden:
$Ag = 22{,}63\,\%$	22,36 %.

Für das wasserfreie Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Ag = 25{,}17\,\%$	25,41 %—25,00 %.

Das Kupfersalz bildet einen hellgrünen, amorphen Niederschlag, der in Wasser nur wenig löslich ist.

Das Bleisalz ist dagegen in heissem Wasser leichter löslich und krystallisirt aus solcher Lösung in kleinen Nadelbüscheln.

Die Bibromcymolsäure kann a priori nach ihrer Entstehung als ein gebromtes Derivat entweder der p-Propylbenzoësäure oder der p-Methylhydrozimmtsäure erscheinen, je nachdem man die am Benzolkern angelagerte Methylgruppe, oder die Methylgruppe des Propylrestes zur Carboxylgruppe oxydirt annimmt. Für die der Bibromcymolsäure wohl unzweifelhaft entsprechende Chlorcymolsäure, welche aus dem (3) Chlorcymol durch Oxydation entsteht, sind in der That beide Anschauungen in der Literatur vertreten. Die letztere Auffassung hat v. Gerichten damit begründet, dass er aus der Chlorcymolsäure durch Entchloren mit Natriumamalgam eine Säure von dem Schmelzpunkt 103° erhalten hat, die eben wegen dieses Schmelzpunktes als Tolylpropionsäure anzusprechen sei. Allein diese Schmelzpunktbestimmung beruht jedenfalls auf einem Irr-

Digitized by Google

thum, da einerseits Fileti und Crosa[1]) aus derselben Chlorcymolsäure eine entchlorte Säure mit dem Schmelzpunkt 117°—118° erhalten haben, und andererseits auch Kirsch und ich beim Entbromen unserer Bibromcymolsäure offenbar zu derselben Säure mit dem Schmelzpunkt 117°—118° (uncorr.) gekommen sind. Während nun aber Fileti und Crosa diese letztere Säure eben wegen ihres Schmelzpunktes 117°—118° ohne Weiteres für die gewöhnliche Cuminsäure ansprechen, und dem entsprechend die Chlorcymolsäure geradezu als Chlorcuminsäure bezeichnen, muss ich auch dieser Auffassung als einer unberechtigten entgegentreten. Denn, wenn man nicht annehmen will, dass schon in dem (3) Chlorcymol und in dem (2—5) Bibromcymol die Umlagerung des normalen Propylrestes in den Isopropylrest stattgefunden habe, dass sie also gar keine Derivate des gewöhnlichen Paracymols mehr seien, so müsste man, um die Cuminsäure ableiten zu können, annehmen, dass diese Umlagerung gleichzeitig mit und in Folge der Oxydation durch Salpetersäure bewirkt worden sei. Diese Annahme ist aber der Thatsache gegenüber, dass nach Körner aus dem Dipropylbenzol und nach Paterno und Spica aus dem Propylisopropylbenzol durch die gleiche Oxydation mit Salpetersäure die Normalpropylbenzoësäure entsteht, mehr als unwahrscheinlich! Uebrigens ist 117°—118° gar nicht genau der Schmelzpunkt der Cuminsäure, und endlich stimmen nach den Untersuchungen von Kirsch auch die übrigen Eigenschaften der von uns aus der Bibromcymolsäure erhaltenen Säure von der Formel: $C_{10}H_{12}O_2$[2]) gar nicht mit denen der Cuminsäure überein. Das gilt namentlich auch von den Salzen: so krystallisirt z. B. das Bariumsalz unserer Säure in wasserfreien Blättchen, das Caliumsalz in concentrisch gruppirten Nadeln mit $2H_2O$ — während cuminsaures Barium mit $2H_2O$, cuminsaures Calcium mit $5H_2O$ krystallisirt etc. Ausschlaggebend für

[1]) Atti d. B. Acc. d. Lincei Rendic. 1886, 2, 98.

[2])

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,17%	72,89%
H = 7,81 „	7,8 „

Digitized by Google

die Entscheidung dieser Frage nach der Constitution der Cymolsäure wird die gradatim fortgeführte Oxydation sein. Haben wir es mit p-Methylhydrozimmtsäure und ihren Derivaten zu thun, so sind mit Bestimmtheit p-Toluylsäure, resp. deren entsprechende Derivate, als intermediäre Oxydationsprodukte zu erwarten, während Cuminsäure und ihre Derivate derartige Produkte nicht liefern können. Dass unter den Oxydationsprodukten des (3) Chlorcymols von Fileti und Crosa Chlortoluylsäure neben Chlorterephtalsäure aufgefunden ist, scheint mir schon wesentlich zu Gunsten der p-Tolylpropionsäure-Formel zu sprechen; doch wird natürlich erst die fortgeführte Oxydation der fertig gebildeten Säuren wirklich entscheidend sein können.

Durch directes Bromiren des Cymols entsteht, wie schon Eingangs erwähnt, nur das eine, am Benzolkern bromirte, Bibromcymol, für welches in der vorstehenden Abhandlung die Bromstellungen als 2—5 nachgewiesen wurden; aber auch aus dem, nur auf Umwegen zu erhaltenden, zweiten, dem (3) Bromcymol wird durch weitere Einführung von Brom nur dasselbe Bibromcymol erhalten, indem das zweite eingeführte Bromatom auch hier nur in die Parastellung dem ersten gegenüber tritt. Die Darstellung der drei andern Bibromderivate des p-Cymols wird sich nach dieser Erkenntniss also nur noch auf Umwegen erzielen lassen, und da dürften wohl zunächst die verschiedenen gebromten Sulfonsäuren des Cymols als geeignete Mittel sich empfehlen. In Gemeinschaft mit den Hrn. Martini, Seelemann und Weber habe ich schon vor einiger Zeit darauf bezügliche Arbeiten in Angriff genommen, die allerdings bis zu ihrer Beendigung noch einige Zeit in Anspruch nehmen werden.

Freiburg, Januar 1888.

Digitized by Google

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-Amidophenol;

von

Dr. Richard Jacoby.[1])

Das Carbonylamidophenol wurde zuerst von E. Groenvik[2]) dargestellt; es resultirte beim Erhitzen des „Metaoxyphenylurethan“ auf 200°. Groenvik betrachtete es als Oxycarbanil und erläuterte die Reaction durch die Gleichung:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4.OH\\O.C_2H_5\end{cases} = C_2H_5.OH + CO:N.C_6H_4.OH.$$

Er beschrieb bereits einige der wichtigeren Eigenschaften dieser Substanz: die Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten,

---

[1]) Schon vor länger als zwei Jahren führte ich in Gemeinschaft mit W. Hentschel das o-Amidophenol durch $COCl_2$ in die von Groenvik zuerst dargestellte und von ihm als Oxycarbanil beschriebene Verbindung über. Damals beobachteten wir auch bereits, dass aus der verdünnten, mit etwas Salzsäure versetzten, wässrigen Lösung des angeblichen Oxycarbanils durch Zusatz von Chlorkalksolution eine Krystallisation gefällt wird, die durch ihr ganzes Verhalten sich als ein Chlorstickstoffderivat erwies; es gelang uns aber nicht, diese Verbindung rein darzustellen. Die Entstehung der Groenvik'schen Substanz aus dem o-Amidophenol vermittelst Phosgen musste zu der Annahme führen, dass dieselbe die Constitution $C_6H_4\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\!\!>\!CO$ besitze, also Carbonylamidophenol sei. Bei einem näheren Studium desselben gelangte ich damals zu Resultaten, welche kurz in dieser Abhandlung aufgeführt sind und die unzweifelhaft diese Annahme bestätigen.

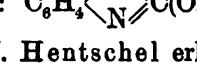
Herrn Jacoby beauftragte ich, das durch Chlorkalk erhaltene Produkt weiter zu untersuchen, um dessen Zusammensetzung vollständig klarzustellen. Diese Arbeit Jacoby's wurde schon ein Jahr früher als Dissertation der philosophischen Facultät der Universität Würzburg eingereicht, bevor Bender seine Abhandlung: Ueber substituirte Chlorstickstoffe (Ber. 19, 2272) veröffentlichte. Ich constatire dieses, weil in der vorliegenden Arbeit kein Bezug auf die Publication dieses Forschers genommen ist. R. Schmitt.

[2]) Bull. soc. chim. N. S. 25, 177; J.B. 1876, S. 747.

Digitized by Google

die Neutralität gegen Salzsäure und Ammoniak, die Rückbildung von Amidophenol durch wässriges Ammoniak bei 160° — und erwähnte unter anderem ein Silbersalz, dem er seiner Auffassung gemäss die Formel $CO:N.C_6H_4.OAg$ beilegte.

Mit der Frage nach der Constitution der interessanten Verbindung, welche nun auch durch Erhitzen von o-Oxyphenylharnstoff gewonnen ward, beschäftigte sich später F. A. Kalckhoff.[1]) Für ihn ist durch die Analogie des Entstehens, der Zusammensetzung und des Gesammtverhaltens die Aehnlichkeit des „Oxycarbamidophenol" mit dem eingehender von ihm studirten „Thiocarbamidophenol" ausser Zweifel gestellt. In letzterem aber habe sich das Hydroxyl des Amidophenol an der Reaction betheiligt und die Bildung eines Anhydroderivates veranlasst. Von den für diese Verbindung möglichen Constitutionsformeln:

sei die zweite an und für sich wahrscheinlich wegen der Analogie mit den schon bekannten Anhydrokörpern, sie werde zur Gewissheit erhoben durch die Alkalilöslichkeit, die Fähigkeit, ein beständiges Silbersalz zu bilden. Dem entsprechend führt denn dieser Forscher für das „Oxycarbamidophenol" das Symbol:  ein.

R. Schmitt und W. Hentschel erhielten das Carbonylamidophenol als Produkt der Umsetzung von o-Amidophenol mit Chlorkohlenoxyd. Eine Mittheilung über diese Beobachtung ist bisher nicht gemacht worden.

Man verfährt zur Bereitung am besten in der Weise, dass man gasförmiges Phosgen auf das völlig trockene und feinst gepulverte, in trocknem Benzol durch dauerndes Schütteln in der Schwebe gehaltene o-Amidophenol so lange einwirken lässt, als eine Temperaturerhöhung bemerkbar ist. Nach dem Abtreiben des Benzols auf dem Wasserbade wird die dunkle

[1]) Ber. 16, 1825.

Digitized by Google

Masse in der ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, die Lösung von harziger Substanz, welche sich stets in grösserer oder geringerer Quantität vorfindet, abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Zinnchlorür noch einige Minuten im Sieden erhalten; es fällt dann die Verunreinigung in Gestalt eines grau-weissen Niederschlags nieder und aus dem fast farblosen Filtrat krystallisirt das Carbonylamidophenol in Tafeln, welche einen schwachen Stich ins Rosa zeigen. Der Process wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$COCl_2 + 3C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} = C_7H_5NO_2 + 2C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}.HCl.$$

In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich; er krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in länglichen, rechtwinkligvierseitigen Tafeln oder grossen, spiessigen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°—138°, der Siedepunkt über 360°. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf Temperaturen über 150° zerfällt Carbonylamidophenol unter Aufnahme der Elemente eines Moleküles Wasser in Kohlensäure und Amidophenol.

R. Schmitt hat ferner folgendes constatirt:

1. Eine Aethylirung von Carbonylamidophenol findet nur in alkalischer Lösung durch Jodäthyl statt.

2. Durch kochende Natronlauge wird aus Carbonylamidophenol: Amidophenol; aus Aethylcarbonylamidophenol: Aethylamidophenol, $C_6H_4\begin{cases}NH.C_2H_5\\OH\end{cases}$, abgespalten.

3. Phosphorpentachlorid erzeugt mit Carbonylamidophenol: Carbonylchloramidophenol, $C_7H_4ClNO_2$, Dreifach-Chlorphosphor und Salzsäure.

4. Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amidophenetol erfolgt die Bildung eines Harnstoffes.

Diese Reactionen sind von einschneidender Bedeutung für die Ermittelung der Constitution der Verbindung:

a) Aus der Art der Entstehung und Zersetzung des Aethylcarbonylamidophenols erhellt mit Sicherheit, dass darin Aethyl an Stickstoff gebunden ist. Demnach muss der Mutterkörper vertretbaren Ammoniakwasserstoff enthalten.

Digitized by Google

b) Es ergiebt sich direct aus dem Verlauf der Umsetzung mit Fünffach-Chlorphosphor, indirect aus der zuletzt angeführten Reaction, dass in der Substanz Hydroxyl nicht existirt.

Also kann weder Oxycarbanil, $CO:N.C_6H_4.OH$, noch das Carbinol $C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C(OH)$ vorliegen.

Man wird jedoch allen zur Zeit bekannten Thatsachen gerecht, wenn man nach R. Schmitt die Verbindung als Orthoamidophenol auffasst, worin das zweiwerthig wirkende Carbonyl den Wasserstoff des Hydroxyls und ein Atom Amidwasserstoff substituirt; ihr also die Constitutions-Formel $C_6H_4\langle{}^{NH}_{O}\rangle CO$ zuschreibt, die in der Bezeichnung „Carbonylamidophenol“ ihren Ausdruck findet.

Gelegentlich der zur Aufklärung der Natur des Carbonylamidophenols unternommenen Versuche ist von R. Schmitt und W. Hentschel nun das eigenthümliche Verhalten von Chlor gegen diesen Körper entdeckt worden. Hr. Prof. Schmitt war so gütig, das weitere Studium der Erscheinungen mir zu übertragen.

Carbonylamidophenol und Chlor.

Es wurde das Verhalten geprüft von Chlorkalksolution und Salzsäure, Chlorgas, Kaliumchlorat und Salzsäure gegen Lösungen des Carbonylamidophenols von verschiedenen Temperaturen in Wasser und Eisessig.

A. Chlorkalksolution und die salzsaure Lösung des Carbonylamidophenols in kaltem Wasser.

Fliesst zu der salzsauren Lösung des Carbonylamidophenols in kaltem Wasser langsam Chlorkalksolution, so fällt nach kurzer Zeit ein rein weisser, krystallinischer, sich zu grossen Flocken bald zusammenballender Niederschlag. Nach gehörigem Auswaschen mit kaltem Wasser im Vacuum getrocknet, bildet die Substanz ein weisses, in feuchter Luft

Digitized by Google

nach Chlor riechendes Pulver, das beim Kochen mit Wasser stark Chlor, beim Erhitzen mit Alkohol Chlor und Aldehyd entwickelt, überhaupt mit allen, selbst den indifferentesten Flüssigkeiten sich mehr oder weniger schnell, meist bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und unmittelbar nach dem Eintritt des Schmelzens unter Abspaltung von Chlor explodirt. An eine Reinigung durch Krystallisation ist nicht zu denken. Die zahlreichen Analysen ergaben weder unter einander übereinstimmende, noch je auf ein einheitliches Chlorderivat hinweisende Werthe, liessen indess alle auf ein Gemenge von Mono- und Dichlorcarbonylamidophenol schliessen.

Für diese Erscheinungen findet man eine Erklärung, wenn man die Reactionsprodukte nach R. Schmitt als Abkömmlinge des Chlorstickstoff betrachtet, also annimmt, es werde unter den obwaltenden Bedingungen bei der Chlorirung zunächst der Imidwasserstoff des Mutterkörpers, dann erst Wasserstoff des Phenylens ersetzt und derart ein Gemisch von Carbonylphenolchlorimid, $CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_4$, und Carbonylchlorphenolchlorimid: $CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl$ gebildet, das die Componenten in wechselnden Mengenverhältnissen enthalte.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht kann die leichte Abspaltbarkeit eines Chloratoms angesehen werden und weiter die von R. Schmitt festgestellte Thatsache, dass Carbonyläthylamidophenol, $CO\left\{\begin{matrix}N.C_2H_5\\O\end{matrix}\right\}C_6H_4$, durch Chlorkalk keine analoge Umsetzung erfährt: In der Lösung dieses Körpers in kalter verdünnter Essigsäure bewirkt Chlorkalksolution zwar gleichfalls eine weisse Ausscheidung (Nadeln von nicht zweifellos einheitlichem Aussehen), dieselbe wird jedoch von siedendem Wasser, Alkohol etc. in keiner Weise angegriffen, sie zeigt voltständig die den im Kern gechlorten aromatischen Verbindungen eigene Stabilität.

Zersetzung der Chlorimide durch Alkohol. — Die Chlorimide, welche bei der Chlorkalkreaction ausfallen, werden von warmem Alkohol aufgenommen; vor Beginn des

Digitized by Google

Siedens färbt die Lösung sich gelb und entwickelt Chlor; während des Siedens verschwinden Färbung und Chlorgeruch, es entweicht andauernd Aldehyd. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich grosse, farblose, einheitlich erscheinende Prismen ab, durch Einengung der Mutterlauge werden weitere Krystallisationen von gleichem Habitus gewonnen, nur zuletzt erhält man Spuren einer anderen Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt.

Die Verbindung, in welche das Gemenge der Chlorimide also fast quantitativ übergegangen ist, erweist sich als sehr beständig: sie wird durch keines der gewöhnlichen Lösungsmittel verändert und erleidet erst beim Destilliren partielle Zersetzung. Sie ist chlorhaltig, hält aber das Chlor fest gebunden. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°—193°.

0,30685 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,56075 Grm. CO_2 = 49,83 % C und 0,07 Grm. H_2O = 2,53 % H.

0,3587 Grm. Substanz lieferten 27,1 Ccm. N bei 21° und 754 Mm. Quecksilberhöhe = 8,53 % N.

0,4702 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,3985 Grm. AgCl = 20,97 % Cl.

$C_7H_4ClNO_2$ verlangt:	Gefunden:
C = 49,56 %	49,83 %
H = 2,36 „	2,53 „
N = 8,26 „	8,53 „
Cl = 20,94 „	20,97 „

Ich spreche nach allem diesen den Körper als Carbonylchloramidophenol: $CO\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl$ an. Demnach verläuft der Process wie folgt:

1. $$CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_4 = CO\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl.$$

2. $$CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl + CH_3.CH_2.OH$$
$$= CO\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl + CH_3.COH + HCl.$$

Auf die eigenartige Umlagerung des Carbonylphenolchlorimids werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

Digitized by Google

Zersetzung durch Wasser. — Erwärmt man die Chlorimide mit Wasser, so wird zunächst nur ein Theil der Substanz aufgenommen, der Rest bildet einen weissen Schaum auf der Flüssigkeit. Allmählich färbt sich diese braungelb und entwickelt Chlor; die Lebhaftigkeit der Chlorentwicklung wächst mit Eintritt des Siedens, dabei schmilzt der Schaum zu einem röthlichen, langsam sich lösenden Oel. Es resultirt eine gelb- bis röthlich-braune Krystallisation, in der mittelst des Mikroskopes zu unterscheiden sind: die langgestreckten charakteristisch gebuchteten Platten, in welchen Carbonylchloramidophenol aus Wasser abgeschieden wird, und zwar sind diese reichlich mit Büscheln einer dunklen Masse besetzt, sowie meist mit zu Gruppen vereinigte Nadeln. Die Platten überwiegen. Aus der Mutterlauge extrahirt Aether Carbonylchloramidophenol und ein wenig Oel.

Operirt man, um secundäre, durch das frei werdende Chlor bedingte Umsetzungen auszuschliessen, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so tritt keine Färbung ein, man gewinnt aber auch dann ein Gemenge der Nadeln und Platten.

Eine vollständige Trennung beider Reaktionsprodukte von einander ist mir nicht gelungen; das Studium des in geringerer Quantität entstandenen neuen Körpers musste also unterbleiben. Reines Carbonylchloramidophenol wird aus einer heiss gesättigten Lösung der Krystallisation in Eisessig in schönen, sechsseitigen Tafeln (Schmelzp. 193°) erhalten.

Zersetzung durch Anilin. — Der Versuch sollte Aufschluss über die Reaktionsfähigkeit der Chlorimide geben; ich erwartete ein Zusammentreten der Reagentien unter Abspaltung von Salzsäure.

Man darf die Substanz nur in kleinen Portionen und langsam in trocknes, gut gekühltes Anilin eintragen. Unter heftigem Zischen und beträchtlicher Dampfentwicklung erfolgt die Lösung, die Flüssigkeit erwärmt sich stark, ihre Farbe geht schnell in Rosa, Braun, Schwarzbraun über. Allmählich wird das Ganze zähflüssig und gesteht endlich zu einem Krystallbrei.

Digitized by Google

Bei der Untersuchung dieses Reactionsprodukts konnte ich aber nur Carbonylchloramidophenol isoliren, und zwar zeigt es sich, dass die Chlorimide bei der Umsetzung fast quantitativ darin umgewandelt sind.

Demnach verläuft der Process nur so, dass Carbonylphenolchlorimid — wie beim Erwärmen mit Alkohol — in Carbonylchloramidophenol sich umlagert, und das Carbonylchlorphenolchlorimid durch das Anilin im Austausch von Chlor gegen Wasserstoff in Carbonylchloramidophenol übergeführt wird, während wahrscheinlich gechlortes Anilin sich bildet.

Carbonylchloramidophenol. — Wie bereits oben angegeben ist, besitzt Carbonylchloramidophenol — dieser durch so mannigfache und interessante Reaktionen aus den Chlorimiden darstellbare Körper — rein weisse Farbe. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich, schwer löslich ferner in Benzol, Schwefelkohlenstoff; hingegen wird es von Aether, Alkohol, Eisessig leicht aufgenommen. Aus Wasser scheidet es sich in eigenthümlich gebuchteten Platten, aus Alkohol in Prismen, aus Eisessig in sechsseitigen Tafeln, ebenso in Tafeln aus Benzol ab; die Krystallindividuen sind fast stets vorzüglich ausgebildet. Bemerkenswerth ist die Löslichkeit in Ammoniak, wichtig auch, dass aus dieser Lauge auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in weissen, lichtbeständigen Nadeln fällt. Die Verbindung schmilzt bei 192°—193°, erfährt beim Destilliren partielle Zersetung, sublimirt aber bei vorsichtigem Erhitzen unverändert in sehr schönen Nadeln.

Die Identität mit dem von R. Schmitt durch Erwärmen von Carbonylamidophenol und Phosphorpentachlorid gewonnenen Carbonychloramidophenol steht ausser Zweifel; dass der Schmelzpunkt der nach letzterer Methode erzeugten Substanz um vier bis fünf Grade niedriger gefunden wird, rührt von geringen, nicht zu entfernenden Beimengungen her, die eine schwache Färbung der Präparate bewirken und oft Ursachen lebhafter Farbenspiele werden, wenn man zu Lösungen in Wasser, Essigsäure einige Tropfen Chlorwasser giebt.

Digitized by Google

B. Chlor und die Lösung des Carbonylamidophenols in kaltem Eisessig.

Es fragte sich, welchen Verlauf die Chlorirung des Carbonylamidophenols in einem Agens von grösserer Lösungsfähigkeit für Chlorimide als Wasser nehmen würde. In Folge dessen habe ich die Einwirkung von Chlor auf die Lösung in kaltem Eisessig untersucht und dabei, um einem vorzeitigen Ausfallen der Produkte — aus der verdünnten Flüssigkeit — vorzubeugen, an Stelle von Chlorkalksolution Chlorgas in Anwendung gebracht.

Beim Einleiten von Chlor ist stets eine schwache Erwärmung zu beobachten, indess steigt die Temperatur der Lösung nur um 6°. Erst nach geraumer Zeit tritt wieder Abkühlung auf Zimmertemperatur ein, ich unterbrach dann den Chlorstrom. Arbeitet man mit concentrirten oder fast gesättigten Lösungen von Carbonylamidophenol, so erfolgt zuletzt eine reichliche Abscheidung meist rein weisser Nadeln; verdünnte bleiben klar. Die gechlorte Substanz wird durch Eingiessen der Massen in kaltes Wasser gewonnen — die Flüssigkeit, anfangs milchig trübe, gelblich gefärbt, klärt sich nach kurzem Stehen, wobei die Färbung in Rosa übergeht, unter Absonderung von Flocken, welche keineswegs einheitlicher Natur sind.

Durch ihr ganzes Verhalten charakterisiren sich die neuen Derivate des Carbonylamidophenols, der Erwartung gemäss, als Chlorimide.

Da an eine Trennung ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen nicht zu denken war, galt es solche Umsetzungsprodukte aus ihnen darzustellen, dass aus deren Constitution ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Mutterkörper gezogen werden konnte. Ich habe zu dem Zweck die Substanz durch siedenden Alkohol zerlegt, darauf bauend, dass der Process wie beim Carbonylchlorphenolchlorimid verlaufe:

$$CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_3Cl + CH_3.CH_2.OH$$

$$= CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_3Cl + CH_3.COH + HCl$$

Digitized by Google

$$CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_{4-n}Cl_n + CH_3.CH_2.OH$$

$$= CO\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\}C_6H_{4-n}Cl_n + CH_3.COH + HCl$$

Aus dem heissen Alkohol krystallisiren zunächst rein weisse, einheitliche, meist zu Büscheln verwachsene Nadeln; diese Verbindung ist durch Behandeln mit Alkohol oder Eisesig leicht chemisch rein zu erhalten, sie schmilzt bei 261°—262° unter Bräunung. — Durch Concentration der Mutterlauge resultiren sodann gefärbte Krystallisationen von ähnlichem Habitus, wie die erste, welche indess einen bedeutend niedrigeren, ganz und gar nicht scharf begrenzten Schmelzpunkt zeigen. Eine Scheidung dieser Gemenge ist bei der ungleichen Löslichkeit der Componenten in kaltem Alkohol ohne Schwierigkeiten zu bewerkstelligen. Der schwer lösliche Theil erweist sich als identisch mit den bei 261° bis 262° schmelzenden Nadeln; der leichter lösliche setzt sich aus Eisessig in derben, festen Krystallen, aus Alkohol in Nadeln ab; nach der Reinigung mit Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt bei 184° bis 186°.

Der bei 261°—262° schmelzende Körper, das Hauptprodukt, ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig etc., leichter wird er von den siedenden Flüssigkeiten aufgenommen. Aus Wasser wird er in spiralförmigen, zu Bündeln vereinigten Nadeln gewonnen, in einfachen Nadeln aus Alkohol, Essigsäure. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt er, ohne Veränderung zu erleiden, in Plättchen. Er löst sich in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus der Lauge einen weissen, lichtbeständigen, amorphen Niederschlag.

0,2577 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,4626 Grm. AgCl = 44,39 % Cl.

Berechnet für $C_7H_2Cl_3NO_2$:	Gefunden:
Cl = 44,65 %	44,39 %

Die Verbindung ist Carbonyltrichloramidophenol:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right\}C_6HCl_3.$$

Digitized by Google

Die in geringer Quantität auftretende, bei 184°—186° schmelzende Substanz sublimirt ebenfalls unzersetzt.

0,222 Grm., mit Kalk geglüht, lieferten 0,3366 Grm. AgCl = 37,5% Cl.

Der gefundene Werth liegt zwischen den für

$$CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2 \quad \text{und} \quad CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6HCl_3$$

berechneten und zwar näher dem ersteren (34,8% Cl). Das Präparat ist demnach wahrscheinlich ein durch Carbonyltrichloramidophenol verunreinigtes Carbonyldichloramidophenol. Bei dem Mangel an Material musste von weiterer Bearbeitung abgesehen werden.

Also erzeugt Chlorgas in der Lösung des Carbonylamidophenol in kaltem Eisessig die Chlorimide eines Carbonyltrichloramidophenol und anscheinend eines Carbonyldichloramidophenol.

C. Chlorirung siedender Lösungen von Carbonylamidophenol.

Es galt zu constatiren, wie weit überhaupt die Chlorirung von Carbonylamidophenol durchgeführt werden kann. Aus diesem Anlass habe ich sein Verhalten gegen Chlorkalk in siedender salzsaurer Lösung in Wasser und gegen Chlorgas in siedendem Eisessig gelöst studirt.

Nach längerem Einfliessen von Chlorkalksolution in die siedende wässrige Lösung tritt reichliche Ausscheidung einer weissen Substanz ein. Dieselbe ist in der Hauptsache Carbonyltrichloramidophenol; aus der geringen Quantität einer in Alkohol und Eisessig leichter löslichen, unter 200° schmelzenden Beimengung habe ich nichts zu isoliren vermocht.

Auch bei der Reaction von Chlor auf die siedende Lösung in Eisessig — der Strom wurde stets mehrere Stunden hindurch in nicht zu concentrirte Flüssigkeit geleitet — entsteht vornehmlich Carbonyltrichloramidophenol. Die Verbindung krystallisirt bereits während des Erkaltens in beträchtlicher Menge aus. Die Untersuchung des zwischen 145° und 160° schmelzenden, leichter löslichen Nebenproduktes ist resultatlos verlaufen.

Digitized by Google

D. Einwirkung von chlorsaurem Kali auf salzsaure Lösungen von Carbonylamidophenol.

Bisher konnte ich durch Chlorirung von Carbonylamidophenol nur Gemische von Chlorimiden darstellen. Ich versuchte nun, ob durch die Einwirkung quantitativer Mengen von Kaliumchlorat auf die salzsaure Lösung von Carbamidophenol das Carbonylphenolchlorimid, resp. die gechlorten Carbonylphenolchlorimide rein zu gewinnen sind.

Da das Carbonylamidophenol in kaltem Wasser schwer löslich ist, so ist die Benutzung dieser Lösungen nicht zu empfehlen. Meist habe ich Kaliumchloratlösung langsam in die mit rauchender Salzsäure versetzten essigsauren Lösungen der Substanz eingetragen.

Ein Molekül Carbonylamidophenol und ein Molekül Chlor. — Während des Mischens wird eine geringe Temperaturerhöhung beobachtet; es erfolgt keine Ausscheidung. Doch nimmt man beim Eindampfen des Ganzen keine der Erscheinungen war, welche die Veränderung eines Chlorimides durch heisses Wasser etc. begleiten. Die erste Krystallisation besteht aus den Platten des Carbonylchloramidophenols (Schmelzpunkt des durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigten Präparates 187°—188°), die zweite aus einem Gemenge dieser Platten mit Nadeln, welche durch Behandlung mit verdünntem Alkohol getrennt werden können. Die Nadeln sind Carbonylamidophenol (Schmelzp. 130° – 136°, keine Chlorreaction).

Ein Molekül des Körpers und zwei Moleküle Chlor. — Hat man das in rauchender Salzsäure suspendirte Carbonylamidophenol nur durch ein gerade ausreichendes Quantum Eisessig in Lösung gebracht, so fällt im Verlauf des Processes das Produkt aus. Der Niederschlag ist rein weiss, er wird von siedendem Wasser ohne Chlorentwicklung aufgenommen: aus der Flüssigkeit krystallisirt ein Gemenge von Tafeln und Nadeln. Eine Scheidung derselben kann durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure bewerkstelligt werden: es resultirt Carbonylchloramidophenol vom Schmelzp. 187° — 188° und, in gewundenen Nadeln vom

Digitized by Google

Schmelzp. 257°—259°, Carbonyltrichloramidophenol. Ersteres überwiegt.

Ein Molekül des Körpers und sechs Moleküle Chlor. — Die Umsetzung erfolgt unter geringer Wärmeentbindung; eine gechlorte Substanz wird in weissen Nadeln vom Schmelzp. 240°—250° abgesondert; sie zeigt keine der Chlorimidreactionen. Die Untersuchung ergiebt, dass sie aus Carbonyltrichloramidophenol und einem leicht in Alkohol und Eisessig löslichen, bei 175°—180° schmelzenden Rest besteht.

Giesst man die „siedenden" Lösungen von Carbamidophenol in Salzsäure und der von Kaliumchlorat im Wasser zusammen, so wird Carbonyltrichloramidophenol quantitativ gebildet.

Demnach sind durch Chloriren in stark salzsaurer Lösung Chlorimide nicht zu gewinnen. Dieses ist um so bemerkenswerther, da auch bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Salmiak in starker Salzsäure kein Chlorstickstoff sich bildet. Das Halogen tritt direkt in das Phenylen und erzeugt einfach- und dreifach gechlortes Carbonylamidophenol. Es giebt, nebenbei gesagt, für diese beiden Derivate keine angenehmere Art der Bereitung.

Carbonylchloramidophenol und Chlor.

Sehr nahe lag es nun, auch das Carbonylchloramidophenol der Einwirkung chlorirender Agentien auszusetzen; da das Derivat Imidwasserstoff enthält, musste die Umwandlung ähnlich der des Carbonylamidophenols verlaufen.

In der That, die Erscheinungen, welche das Einfliessen von Chlorkalksolution in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Carbonylchloramidophenols in kaltem Wasser (4—5 Grm. erfordern ca. 12 Lit.) begleiten, sind dieselben, wie sie das Carbonylamidophenol unter gleichen Bedingungen zeigt. Die resultirende Substanz ist nach dem Trocknen im Vacuum ein weisses Pulver, welches alle Chlorimidreaktionen lieferte.

Aus 6 Grm. Material wurden gewonnen 6,5 Grm., aus 15,25 Grm.: 15,75 Grm. des Pulvers.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt liegt bei 119°—120°.

0,2778 Grm. Substanz gaben 16,6 Ccm. N bei 13° und 759,5 Mm. Quecksilberhöhe = 7,06 % N.

0,2629 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,3607 Grm. AgCl = 33,92 % Cl.

0,2557 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,3503 Grm. AgCl = 33,9 % Cl.

Denselben krystallinischen Niederschlag erhält man, sobald Chlorwasser auf die kalten wässrigen Lösungen von Carbonylchloramidophenol wirkt und zwar genau ein Molekül Chlor auf ein Molekül der Verbindung.

Der Schmelzpunkt liegt auch bei 119°.

0,221 Grm. so dargestellter Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,3398 Grm. CO_2 = 41,93 % C und 0,0423 Grm. H_2O = 2,13 % H.

0,1941 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,2652 Grm. AgCl = 33,79 % Cl.

Berechnet für $C_7H_3Cl_4NO_2$:	Gefunden:
C = 41,18 %	41,93 %
H = 1,47 „	2,13 „
N = 6,86 „	7,06 „
Cl = 34,8 „	33,92 %; 33,9 %; 33,79 %;

In schönen einheitlichen Tafeln endlich wird das Produkt erhalten, wenn man Chlorkalksolution in kalte Eisessiglösung einträgt. Ich gebe dieser Darstellungsmethode, da sie ein einigermassen schnelles und bequemes Verarbeiten grösserer Mengen des Mutterkörpers gestattet, den Vorzug.

Demnach entsteht, wie aus der zweiten Art der Gewinnung bereits hervorging, beim Chloriren kalter Lösungen von Carbonylchloramidophenol ein Dichlorcarbonylamidophenol, welches zweifelsohne als Carbonylchlorphenolchlorimid: $CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_3Cl$ angesprochen werden muss. Dass die analytischen Daten um geringes von den theoretischen Werthen abweichen, findet seine Erklärung in einer partiellen Veränderung, die die Verbindung während des Trocknens erfährt: denn es tritt schon bei der Berührung des Pulvers mit feuchter Luft Chlorabspaltung ein und beim Trocknen im Exsiccator ist stets schwacher Chlorgeruch bemerkbar

Digitized by Google

Die Ausbeute an Carbonylchlorphenolchlorimid ist, wie aus den oben angeführten Bestimmungen sich ergiebt, fast die theoretische. (86%—90% der berechneten Quantitäten.)

Verhalten des Chlorimids gegen Reagentien. — Bereits in der Kälte wirkt Alkohol — allerdings langsam — auf Carbonylchlorphenolchlorimid; in siedender Flüssigkeit vollzieht sich die früher formulirte Umsetzung unter Chlor- und Aldehydentbindung fast momentan. Es resultirt quantitativ Carbonylchloramidophenol.

Ich habe erwähnt, dass auch Wasser bei mittlerer Temperatur eine allmähliche Umwandlung des Chlorimids veranlasst. Erhitzt man den Körper mit Wasser, so geht er unter lebhafter Chlorentwicklung in Lösung. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine bräunliche Krystallisation, ein Gemenge von Platten des Carbonylchloramidophenols und Nadeln eines neuen Körpers, ab; die restirende Mutterlauge enthält nichts als dunkle Harze. Eine Trennung der Platten von den in geringer Quantität auftretenden Nadeln ist durch fractionirtes Krystallisiren aus verdünnter Essigsäure zu bewerkstelligen. Dass diese Nadeln (Schmelzpunkt 155°—160°) ihre Entstehung nur secundären, durch das frei werdende Chlor bedingten Processen verdanken, erhellt aus dem Verlauf der Reaction bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron: es wird unter diesen Umständen quantitativ Carbonylchloramidophenpl regenerirt.

In Aether löst sich Carbonylchlorphenolchlorimid mit ausnehmender Leichtigkeit. Die Lösung wird aber sehr bald durch Chlor gefärbt; nach dem Abdunsten des Aether in der Kälte hinterbleiben die Tafeln des Carbonylchloramidophenols, verunreinigt durch ein gelbes Oel von strengem, terpentinartigem Geruch, von welchem sie durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle befreit werden können.

Eisessig nimmt nach längerer Berührung mit dem Chlorimid eine grünliche, Schwefelkohlenstoff eine gelbe Färbung an.

In kaltem Chloroform und Benzol ist Carbonylchlorphenolchlorimid unschwer löslich; die Lösungen verändern sich bei Zimmertemperatur ausserordentlich langsam. Sogar siedendes Benzol zersetzt die Verbindung nur nach und nach; erhitzt man nicht zu lange, so zeigt die aus der tiefgelben Flüssigkeit beim Abkühlen ausfallende Krystallisation noch Chlorimidreactionen. Hervorheben will ich, dass Natrium auf die siedende Lösung in Benzol nicht zu wirken scheint.

Die Zersetzung des Carbonylchlorphenolchlorimids durch Anilin erfolgt unter den Erscheinungen, welche ich gelegentlich der Reaction des Gemenges von Carbonylchlorphe-

Digitized by Google

nolchlorimid und Carbonylphenolchlorimid mit diesem Agens geschildert habe. Das Produkt ist Carbonylchloramidophenol.

Uebergiesst man das Chlorimid mit Dimethylanilin, so finden heftige Zersetzungen unter starker Wärmeentwicklung statt. Die Umlagerung geht bereits fast momentan vor sich, wenn man eine mit Dimethylanilin versetzte Lösung des Chlorimids in Benzol schwach erhitzt: die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Färbung an, und es fallen die Tafeln des Carbonylchloramidophenol, mit dem Schmelzpunkt 191°—193°, aus. Dimethylanilin verhält sich also dem Anilin analog.

Nicht anders als diese beiden wirkt Phenylhydrazin. Beim Eintragen des Chlorimids auch in dieses Reagens wurde zischendes Geräusch, Wärme- und Dampfentbindung beobachtet. Durch Destillation des resultirenden Krystallbreies mit Wasserdämpfen kann man Carbonylchloramidophenol isoliren. Der Austausch von Chlor gegen Wasserstoff des Phenylhydrazins ist auch durch Erwärmung einer Benzollösung des Körpers mit Phenylhydrazin herbeizuführen.

Durch das Clorimid wird aus kalter wässriger wie alkoholischer Jodkaliumlösung Jod in Freiheit gesetzt unter Rückbildung von Carbonylchloramidophenol.

Zinkäthyl, mit absolutem Aether verdünnt, löst das Chlorimid unter Erwärmung. Lässt man die Lösung in einem Kolben bei Zimmertemperatur langsam eindunsten und extrahirt den weissen Rückstand mit heisser verdünnter Salzsäure, so erhält man Carbonylchloramidophenol.

Explosion des Carbonylchlorphenolchlorimids. — Erhitzt man trocknes Carbonylchlorphenolchlorimid, so erfolgt unmittelbar nach dem Schmelzen der Verbindung eine Explosion, die Wandungen des Gefässes bedecken sich mit einem weissen Sublimat, am Boden verbleibt eine grau- oder braun-weisse, anfangs teigig-zähe, allmählich erhärtende Masse. Dabei macht sich ein intensiver Chlorgeruch bemerkbar.

Man manipulirt, wenn grössere Quantitäten Substanz mit möglichst geringem Verlust an Sublimat in dieser Weise umgesetzt werden sollen, am besten derart, dass man einen geräumigen, trocknen Kolben mit einer Charge auf dem Sandbad unter Vermeidung einer Ueberhitzung erwärmt, nach Eintritt des Schmelzens die Wärmequelle entfernt und nun continuirlich in möglichst kleinen Portionen den Rest einträgt: Die Verpuffung geht dann regelmässig sofort nach dem Einwerfen ohne Heftigkeit vor sich, die Temperatur des Gefässes steigt sogar nach und nach, da bei der Reaction eine nicht unbeträchtliche Menge Wärme entbunden wird.

Digitized by Google

Da die Explosionsprodukte in Wasser sämmtlich schwer löslich sind, so ist eine Trennung derselben auf diese Weise mit vielen Umständen verknüpft. Besser wird sie durch Benzol, noch leichter durch Alkohol bewirkt. Behandelt man den Kolbeninhalt etwa zweimal mit nicht zu viel siedendem Alkohol und scheidet jedesmal nach dem Erkalten der Flüssigkeit die Lösung von dem Rest, so gewinnt man das ganze bei dem Process gebildete Quantum einer gegen Lösungsmittel äusserst indifferenten Substanz. Der in Wasser, Benzol sehr schwer lösliche Körper wird selbst von viel kochendem Alkohol schwierig aufgenommen. Er krystallisirt daraus in schwach gelblich gefärbten, einheitlichen Prismen, auf Zusatz von Wasser fällt er als rein weisses Pulver. In siedendem Eisessig ist er ein weniges leichter löslich, auch aus dieser Flüssigkeit wird er in Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 270°. Die Verbindung ist sublimirbar, sie erweist sich als stark chlorhaltig.

0,3332 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,5027 Grm. CO_2 = 41,15 % C und 0,0563 Grm. H_2O = 1,89 % H.

0,2979 Grm. Substanz lieferten 18,3 Ccm. N bei 9° und 738 Mm. Quecksilberhöhe = 7,2 % N.

Der Mutterkörper besitzt:	Gefunden:
C = 41,18 %	41,15 %
H = 1,47 „	1,89 „
N = 6,86 „	7,2 „

Der Befund der Analyse spricht dafür, dass eine Atomwanderung im Molekül des Chlorimides derart stattgefunden habe, dass aus Carbonylchlorphenolchlorimid das isomere Carbonyldichloramidophenol entstanden sei.

War diese Auffassung des Processes berechtigt, so musste der neue Körper diejenigen drei Reactionen zeigen, welche für Carbonylamidophenol und die gechlorten Carbonylamidophenole charakteristisch sind, nämlich:

1. im geschlossenen Rohr mit Salzsäure auf Temperaturen nahe 200° erhitzt unter Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in Kohlensäure und das zweifach gechlorte Amidophenol zerfallen,

2. durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf die kalte eisessigsaure Lösung in ein Chlorimid überführbar sein,

3. von Ammoniak aufgenommen werden und in dieser Lauge mit Silbernitrat ein Silbersalz liefern.

In der That erfüllt die Substanz alle diese Anforderungen:

Leitet man die bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 170°—180° im Rohr aufgespeicherten Gase durch Barytwasser, so bildet sich ein starker Niederschlag von

Digitized by Google

Bariumcarbonat; die aus der Eisessiglösung durch Chlorkalk erzeugte Masse besitzt alle Eigenschaften eines Chlorimids; Ammoniak endlich löst sie mit Leichtigkeit und Silbernitrat fällt aus der Lauge weisse, lichtbeständige Krystalle.

Darnach ist die Verbindung als Carbonyldichloramidophenol zu betrachten. Zur Unterscheidung von einem weiter zu beschreibenden Isomeren will ich sie als α-Carbonyldichloramidophenol bezeichnen.

Bemerkenswerth ist, dass sie beim Eindampfen der Lösung in Ammoniak unverändert wieder abgeschieden wird.

Aus 20 Grm. Chlorimid erhielt ich 5,5 Grm. α-Carbonyldichloramidophenol; demnach sind ca. 27 % des Mutterkörpers darin umgewandelt worden.

Aus dem in Wasser, Alkohol, Benzol leichter löslichen Theil der Explosionsprodukte ist durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln keine einheitliche Krystallisation zu erzielen. Es resultirt stets ein Gemenge von unerquicklichem Aussehen, worin vorzugsweise Nadeln und Tafeln zu unterscheiden sind. Ebenso wenig ist eine Trennung des Gemisches durch Alkalien zu erreichen. Rührt man die fein gepulverte Masse mit Barytwasser an, so geht zwar nur eine Partie derselben in Lösung, indess der aus dieser Lauge durch Salzsäure gefällte weisse Niederschlag, wie der ungelöste Rest zeigen keineswegs nach dem Umkrystallisiren Gleichmässigkeit. Die Isolirung der Componenten kann nur durch Sublimation bewirkt werden und auch durch diese Operation nur dann, wenn man die niedrigsten Temperaturen innehält; das Sublimat wird andernfalls durch ein Destillat stark verunreinigt.

Arbeitet man also sehr vorsichtig, was bei grösseren Quantitäten viel Zeit beansprucht, so gelingt es, ein Sublimat rein weisser, glänzender, oft recht grosser, einheitlich erscheinender Nadeln zu gewinnen, die auch beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine gleichmässige Krystallisation von Nadelbündeln geben.

0,2473 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,3722 Grm. CO_2 = 41,04 % C und 0,0465 Grm. H_2O = 2,1 % H.

Berechnet für $C_7H_3Cl_2NO_2$:	Gefunden:
C = 41,18 %	41,04 %
H = 1,47 „	2,1 „

Die Verbindung vermag in ein Chlorimid umgesetzt zu werden. Sie ist nach allem als Carbonyldichloramidophenol: $CO\begin{Bmatrix}NH\\O\end{Bmatrix}C_6H_2Cl_2$ anzusprechen und möge β-Carbonyldichloramidophenol genannt sein.

Digitized by Google

Die Ausbeuten an diesem Körper sind sehr gering. Er schmilzt bei 213°—214°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, in Eisessig, von Wasser wird er schwerer aufgenommen. Aus letzterem krystallisirt er in sternförmig gruppirten Nadeln. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung in Ammoniak fällt allmählich die Silberverbindung, dieselbe ist lichtbeständig.

Nach beendigter Sublimation hinterbleibt ein reichlicher, schwarzer, spröder, poröser, glänzender Rest, beim Erwärmen schmelzend und destillirend. Die Bearbeitung desselben ist bisher resultatlos verlaufen.

Nachträglich möchte ich noch bemerken, dass ich auch die Explosionsprodukte des Gemisches von Carbonylphenolchlorimid und Carbonylchlorphenolchlorimid, welches beim Chloriren von Carbonylamidophenol in Wasser resultirt, der Prüfung unterworfen habe. Die Verpuffung verläuft unter Erscheinungen, welche den oben beschriebenen völlig analog sind. Die beträchtliche, in Alkohol schwer lösliche Portion ist α-Carbonyldichloramidophenol.

0,2661 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,367 Grm. AgCl = 34,12% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,8%	34,12%

Aus dem in Alkohol leicht Löslichen wird sodann durch Sublimation β-Carbonyldichloramidophenol isolirt. Der starke Rückstand hat nicht weiter geschieden werden können.

Eine Verpuffung der Chlorimide findet auch statt, wenn sie in Flüssigkeiten schnell über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden: so explodirt Carbonylchlorphenolchlorimid in Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen im geschlossenen Rohr.

Carbonyldichloramidophenole und Chlor.

Es war wahrscheinlich, dass die Reaction analog der Einwirkung von Chlor auf Carbonylchloramidophenol verlaufen werde:

$$CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2.$$

Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

α-Carbonyldichlorphenolchlorimid.

Aus kalter eisessigsaurer Lösung von α-Carbonyldichloramidophenol fällt Chlorkalksolution α-Carbonyldichlorphenolchlorimid in weissen Krystallen. Leider ist die Dar-

Digitized by Google

stellung grösserer Mengen des Präparates mit Schwierigkeiten verknüpft, da der Mutterkörper nur äusserst schwer von Eisessig aufgenommen wird.

0,2739 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht lieferten 0,4948 Grm. AgCl = 44,68 % Cl.

Berechnet für $C_7H_2Cl_2NO_2$:	Gefunden:
Cl = 44,65 %	44,68 %.

Das Chlorimid beginnt bei 145°—150° unter Röthung und partieller Schmelzung sich zu zersetzen; bei schnellem Erhitzen verpufft es. Hervorzuheben ist, dass die Zerlegung durch Wasser sich sehr langsam vollzieht; durch siedenden Alkohol aber wird, wie bei den bereits beschriebenen Chlorimiden, schnell unter Chlor- und Aldehydentwicklung das Carbonyldichloramidophenol quantitativ regenerirt. Auch gegen Anilin verhält sich das α-Carbonyldichlorphenolchlorimid wie das Carbonylmonochlorphenolchlorimid: der Austausch des Chloratomes gegen Wasserstoff erfolgt unter zischendem Geräusch, starker Erwärmung der Masse und Verdampfung der Flüssigkeit.

β-Carbonyldichlorphenolchlorimid.

Das β-Carbonyldichlorphenolchlorimid scheint in viel kaltem Wasser löslich zu sein; wenigstens erhielt ich durch Chlorkalk aus der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des β-Carbonyldichloramidophenols keine Ausscheidung, auch fiel der Körper nicht durch Eingiessen seiner Eisessiglösung in viel kaltes Wasser.

Man gewinnt die Verbindung durch Behandeln einer concentrirten Lösung des β-Carbonyldichloramidophenols in Eisessig mit Chlorkalksolution, sie wird in weissen Nadeln abgesondert. Schon während des Trocknens färbt sie sich hellgelb.

0,3614 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,6132 Grm. AgCl = 41,97 % Cl.

Berechnet für $C_7H_2Cl_2NO_2$:	Gefunden:
Cl = 44,68 %	41,97 %

β-Carbonyldichlorphenolchlorimid zersetzt sich bereits bei der Berührung mit kaltem Alkohol unter Chlorabspaltung. In siedendem Wasser verwandelt es sich unter Chlorentwicklung in eine rothe Flüssigkeit. Es schmilzt bei ca. 89° zu einem hellrothen Tropfen, bei schnellem Erhitzen explodirt es.

Darnach herrscht, was die Beständigkeit anbetrifft, zwischen den Chlorimiden der beiden Isomeren ein wesentlicher Unterschied. Ueberhaupt ist das eine das stabilste, das

Digitized by Google

andere das leichtest veränderliche von den zur Zeit bekannten Gliedern der Reihe.

Carbonyltrichloramidophenol und Chlor.

Auch im Carbonyltrichloramidophenol wird durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf die Lösung in kaltem Eisessig der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt.

Das Carbonyltrichlorphenolchlorimid bildet weisse Nadeln.

0,2655 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,5403 Grm. AgCl = 50,34% Cl.

Berechnet für $C_7HCl_4NO_2$:	Gefunden:
Cl = 52,01%	50,34%.

Bei ca. 130° beginnt der Körper sich zu zersetzen, bei schnellem Erhitzen verpufft er. Durch siedenden Alkohol wird quantitativ das Carbonyltrichloramidophenol regenerirt, desgleichen durch siedendes Wasser, natürlich unter Chlor- und Aldehyd-, resp. nur Chlorentwicklung. Auch mit Anilin reagirt er unter den bekannten Erscheinungen, es erfolgt dabei ebenfalls Rückbildung der Mutterverbindung.

Explosion des Carbonyltrichlorphenolchlorimids.

Da Carbonyltrichloramidophenol leicht in grösseren Mengen durch Chloriren von Carbonylamidophenol mit Kaliumchlorat zu erhalten und das Lösungsvermögen von kaltem Eisessig für dasselbe nicht ein gar zu geringes ist, so fiel es nicht allzuschwer hinreichende Quantitäten des Chlorimids zu eingehenderem Studium der Explosion zu beschaffen. Die Untersuchung gerade dieser Umsetzung erschien von hohem Werth; einmal galt es zu constatiren, dass auch bei der Verpuffung, wie bei so manchen anderen Reactionen, die Chlorimide ein völlig gleiches Verhalten zeigen, ferner hoffte ich das Carbonyltetrachloramidophenol zu gewinnen, welches dann weiter zur Erzeugung des Endproduktes der Chlorirung von Carbonylamidophenol zu dem Carbonyltetrachlorphenolchlorimid führen musste.

Ich habe die Explosion, wie die des Carbonylchlorphenolimid, auf dem Sandbad in einem geräumigen Kolben sich vollziehen lassen, in welchen die Substanz in mehreren, nicht zu starken Portionen eingetragen wurde. Besonderes ist über den Process selbst nicht zu bemerken, er verläuft in früher beschriebener Weise: Schmelzung und Verpuffung unmittelbar auf einander folgend, dabei merkliche Wärmeentbindung, schwache Chlorentwicklung und Sublimation.

Digitized by Google

Das Produkt ist in heissem Alkohol unschwer löslich; aus der Lösung bekommt man Gemenge derber, fester Krystalle und nadelförmiger, stark verfilzter Gebilde, die ohne weiteres nicht zu trennen sind. Es stand aber zu erwarten, dass etwa vorhandenes Carbonyltetrachloramidophenol, analog den Verwandten, durch Sublimation isolirbar sei. In der That wird die Masse durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Sandbad in ein starkes, weisses Sublimat und einen glänzend schwarzen, spröden, porösen, beim Erwärmen schmelzenden Rest geschieden.

Aus dem Sublimat nun gewinnt man durch Behandlung mit Alkohol die derben Krystalle, schwach gelblich oder bräunlich gefärbt, fast frei von Nadeln, mit dem Schmelzpunkt 217°—220°. Dieselben werden durch erneute Krystallisation aus diesem Lösungsmittel anscheinend völlig einheitlich in grossen, knolligen Conglomeraten vom Schmelzpunkt 220°—237° erhalten; dass sie ein Derivat des Carbonylamidophenols sind, ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Chlorkalk, Ammoniak und Silbernitrat. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol konnte eine Veränderung im Habitus und Schmelzpunkt nicht bewirkt werden.

0,2815 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,5726 Grm. $AgCl = 50{,}34\,\%$ Cl.

Berechnet für $C_7HCl_4NO_2$:	Gefunden:
$Cl = 52\,\%$	50,34 %.

Darnach ist der Körper wirklich Carbonyltetrachloramidophenol $CO\begin{Bmatrix}NH\\O\end{Bmatrix}C_6Cl_4$, wenn auch noch nicht die ganz reine Verbindung.

Eine nach Abscheidung der analysirten Partie von der Mutterlauge gelieferte zweite Krystallisation von gleichem Aussehen, aber scharfem Schmelzpunkt, 220°—221°, besass noch geringeren Chlorgehalt: 49,4 %.

Es ist nicht gelungen, chemisch-reine Substanz darzustellen. Ich krystallisirte das Präparat von höchstem Chlorgehalt zweimal aus Eisessig um; das Produkt zeigte jedoch weder anderen Schmelzpunkt noch veränderte Zusammensetzung: 50,26 % Cl. Als schwach verunreinigt erweist sich ferner das durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat resultirende Silbersalz, so dass die Zerlegung desselben mittelst verdünnter Salpetersäure auch nicht zum Ziele führte.

Carbonyltetrachloramidophenol ist in Wasser schwer löslich, es setzt sich daraus in kleinen, derben Krystallen ab. Leichter wird es von Alkohol und Eisessig, noch leichter

Digitized by Google

von Aether und Benzol aufgenommen. Es sublimirt in rein weissen, kleinen, compacten Gebilden. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung von Ammoniak scheidet sich die Silberverbindung als weisse, lichtbeständige Gallerte ab.

Carbonyltetrachloramidophenol und Chlor.

Ich habe natürlich nicht mit untadelhaftem Material arbeiten können. Aus der Lösung in kaltem Eisessig fällt Chlorkalksolution ein weisses, sich schnell geblich färbendes Chlorimid, unzweifelhaft Carbonyltetrachlorphenolchlorimid:

$$CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6Cl_4.$$

Dasselbe zerfällt bereits beim Uebergiessen mit kaltem Alkohol, momentan geht die Umsetzung natürlich in siedender Flüssigkeit vor sich. Siedendes Wasser wirkt langsamer auf den Körper ein. In schon beschriebener Weise reagirt Anilin. Jedesmal wird Carbonyltetrachloramidophenol regenerirt. Beim Erhitzen spaltet die Verbindung sehr stark Chlor ab.

Carbonylbromamidophenol und Chlor.

Zugleich mit dem Studium der Einwirkung von Chlor hatte R. Schmitt die Prüfung des Verhaltens von Brom gegen Carbonylamidophenol in Angriff genommen. Es ergab sich dabei die höchst wichtige Thatsache, dass den zersetzlichen und explosiblen Chlorimiden ähnliche Bromderivate nicht gebildet werden — die Verwandtschaft der Processe mit den bei der Reaction der beiden Halogene auf Ammoniak verlaufenden Umsetzungen lag somit klar zu Tage! —; dass vielmehr Brom direct substituirend in das Phenylen eintritt. Als Produkt resultirte ein Carbonylbromamidophenol.

Ich habe nun, um einen neuen Beweis für die allgemeinere Gültigkeit der eigenartigen Reaction des Chlors auf Carbonylamidophenole — selbstverständlich nur solche, in denen Imid noch intact ist — beizubringen, dieses Carbonylbromamidophenol und ein von mir neu dargestelltes Carbonyldibromamidophenol in den Kreis meiner Untersuchung gezogen.

Das Carbonylbromamidophenol stellte ich mir durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf ein Molekül Carbonylamidophenol dar, indem ich in die Lösung des letzteren in kaltem Eisessig die entsprechende Menge Bromwasser eintrug. Das Brom wird sofort aufgenommen, dabei scheidet sich die Verbindung in fast farblosen Plättchen ab. 5 Grm.

Digitized by Google

Carbonylamidophenol lieferten 7,4 Grm. Substanz = 94% der theoretischen Ausbeute.

Carbonylbromamidophenol schmilzt bei 186°—187°, es sublimirt in grossen Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Wasser, Alkohol, Eisessig, Ligroin, Benzol krystallisirt es in Tafeln, aus Chloroform in Nadeln. Es löst sich in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus dieser Lösung einen weissen, gelatinösen, lichtbeständigen Niederschlag.

Versetzt man die Lösung des Körpers in kaltem Wasser mit soviel Chlorwasser, dass mit einem Molekül ein Molekül Chlor in Wirkung treten muss, so werden langsam weisse, einheitliche Plättchen ausgeschieden, welche die Eigenschaften der Chlorimide zeigen.

0,3155 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,4128 Grm. CO_2 = 35,69% C und 0,0545 Grm. H_2O = 1,92% H.

Berechnet für $C_7H_2ClBrNO_2$:	Gefunden:
C = 33,8 %	35,69%
H = 1,21 „	1,92 „

Die Verbindung darf demnach als Carbonylbromphenolchlorimid betrachtet werden.

Das Chlorimid schmilzt bei 118°—120°, bei schnellem Erhitzen verpufft es. In feuchter Luft riecht es, wie alle früher beschriebenen Chlorimide, stark nach Chlor. Durch siedendes Wasser wird es unter Chlor-, durch siedenden Alkohol unter Chlor- und Aldehydentwicklung zerlegt. Alkohol regenerirt dabei das Carbonylbromamidophenol.

Carbonyldibromamidophenol und Chlor.

Ein Carbonyldibromamidophenol entsteht bei der Einwirkung von Bromwasser im Ueberschuss auf die kalte wässrige Lösung des Carbonylamidophenols. Es fällt aus der Flüssigkeit allmählich in grossen, weissen Flocken aus. 5 Grm. Carbonylamidophenol liefern 10 Grm. Niederschlag, d. i. 93% der für ein Dibromid berechneten Quantität.

Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in länglichen, oft zu grösseren Aggregaten verwachsenen Plättchen, ebenso aus Eisessig, aus Wasser in Nadeln. In kaltem Wasser ist sie unlöslich. Die analytischen Bestimmungen wurden von einem durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig gereinigten Präparat angefertigt.

0,3435 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,3652 Grm. CO_2 = 29% C und 0,0455 Grm. H_2O = 1,47% H.

0,1496 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0,1909 Grm. AgBr = 54,3% Br.

Digitized by Google

Berechnet für $C_7H_3Br_2NO_2$:	Gefunden:
C = 28,67 %	29 %
H = 1,02 „	1,47 „
Br = 54,61 „	54,3 „

Der Körper schmilzt bei 243°—245° unter partieller Zersetzung; er ist sublimirbar. Von Ammoniak wird er leicht aufgenommen. Silbernitrat fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag von weissen, lichtbeständigen Nädelchen.

Chlorkalksolution scheidet aus der Lösung des Carbonyldibromamidophenols in kaltem Eisessig grosse, farblose Nadeln ab. Dieselben regeneriren, mit siedendem Alkohol behandelt, unter Chlor- und Aldehydentwicklung quantitativ die Mutterverbindung, sind demnach Carbonyldibromphenolchlorimid. Durch siedendes Wasser wird das Chlorimid unter Chlorentbindung zerstört, dabei scheint eine geringe Chlorirung statt zu haben, denn das weisse Reactionsprodukt zeigt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als Carbonyldibromamidophenol (230°—235° gegen 243°—245°). Das Carbonyldibromphenolchlorimid schmilzt bei 120° und verpufft unmittelbar nach dem Eintritt des Schmelzens.

Als hauptsächlichste Resultate der Untersuchung sind folgende aufzuführen:

Die von R. Schmitt und W. Hentschel zuerst beobachtete eigenartige Wirkung des Chlors ist nicht auf das Carbonylamidophenol beschränkt, sie erstreckt sich auch auf alle bisher dargestellten Derivate dieses Körpers, in welchen Wasserstoff des Phenylens ersetzt ist.

Sämmtliche Thatsachen rechtfertigen die Anschauung, dass die resultirenden Produkte als Abkömmlinge des Chlorstickstoffs zu betrachten seien.

Beim Chloriren von Carbonylamidophenol entstehen nur Gemenge von Chlorimiden; die einzelnen Glieder der Gruppe werden aus den substituirten Carbonylamidophenolen gewonnen.

Die Chlorimide sind ebenso zersetzliche, wie wenig reactionsfähige Substanzen.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium von Prof. R. Schmitt.

Digitized by Google

Ueber die Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Oelsäure, resp. deren Triglyceride;

von

Adolf C. Geitel.

Die Methoden zur Verseifung der Fette, sei es durch Kalk, durch Wasser oder durch concentrirte Schwefelsäure, wurden bei Gelegenheit der Londoner Industrie-Ausstellung im Jahre 1862 durch Prof. Stas einer eingehenden vergleichenden Untersuchung unterzogen.

In einem sehr ausführlichen Berichte über dieselbe[1]) findet sich über die Verseifung der Fette durch concentrirte Schwefelsäure und nachherige Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren auf S. 368 das Folgende:

„Le procédé de la destillation ne produisant guère que vingt-huit à trente p. c. d'acide liquide, la diminution et la valeur est peu sensible en égard à l'augmentation considérable de la production des acides solides, dont la valeur dépasse du double celle de l'acide liquide."

Die Vortheile dieser Fabrikationsmethode scheinen ihm so grosse, dass er fortfährt:

„Que les industriels autrichiens, français et italiens, qui n'ont pas encore réalisé ce progrès y réfléchissent, s'ils ne veulent courir des chances ruineuses, ils doivent s'attacher à transformer au plus tôt leur système de fabrication."

Obige Angaben stützen sich auf Zahlen, welche durch Versuche im Grossen erhalten wurden. Im Folgenden finden sich dieselben kurz zusammengestellt:

Durch Verseifung mit Kalk erhielt man:

aus Talg 93 %—94 % Fettsäuren, wovon 45%—47 % fest, d. h. Kerzenmaterial; aus Palmöl 93%—97 % Fettsäuren mit 45%—47 % Kerzenmaterial.

Durch Verseifung mit conc. Schwefelsäure und Destillation der abgeschiedenen Fettsäuren erhielt man:

[1]) Rapports belges sur l'exposition universelle de Londres en 1862.

Digitized by Google

aus Talg 84%—85% Fettsäuren mit 60%—64% Kerzenmaterial; aus Palmöl 90%—91% Fettsäuren mit 61%—62% Kerzenmaterial.

Diese mit der grössten Sorgfalt und einem enormen Zeitaufwande gewonnenen Zahlen sind nicht ohne Weiteres mit einander vergleichbar, da bei Berechnung derselben der Fabrikationswerth der Rohmaterialien, d. h. deren Wasser-, resp. Schmutzgehalt, deren Gehalt an noch unzersetzten Triglyceriden und der Gehalt an festen Fettsäuren, gegeben durch den Erstarrungspunkt derselben[1]), ganz ausser Acht gelassen ist. Immerhin lassen diese Zahlen noch deutlich genug erkennen, dass man durch Verseifung mit Schwefelsäure wohl eine geringere Gesammtausbeute erzielt, und dass dieser gegenüber eine Mehrausbeute von 15%—17% an Kerzenmaterial steht. Ueber diese Vermehrung der festen Fettsäuren durch conc. Schwefelsäure, welche natürlich auf Kosten der flüssigen, d. h. der Oelsäure stattfindet oder allgemeiner über die Ueberführung der Oelsäure in eine feste Fettsäure, welche zur Fabrikation von Kerzen geeignet ist, finden sich seit lange Angaben in der technisch-chemischen Literatur.

Der erste, welcher die Natur der Fette erkannte und klarstellte, war Chevreul, und in seinen Arbeiten ist auch die Idee der Verseifung der Fette durch conc. Schwefelsäure zu suchen. Ueber die Veränderung, welche die Fette bei dieser Einwirkung erleiden, berichtet zuerst Fremy[2]). Nach ihm entstehen dabei acides sulfomargarique et sulfoléique, welche durch Kochen mit Wasser in acides métamargarique — 50° Schmelzpunkt — hydromargarique — 60° Schmelzpunkt — hydromargaritique — 68° Schmelzpunkt — und in zwei flüssige acides métaoléique und hydroléique zerlegt werden. Nach Müller[3]) kann man aus Rapsöl eine gute feste Seife erhalten, wenn man dieses erst mit Salpetersäure und Eisen behandelt. Cramer[4]) sowie Tribouillet und Masse[5]) lassen je nach der Natur der Rohstoffe

[1]) Beiträge zur Untersuchung der Fette von H. Yssel de Schepper u. A. Geitel, Dingl. Journ. (1882) **245**, 295.

[2]) Ann. Chim. **65**, 113.

[3]) Dingl. Journ. **138**, 305.

[4]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1857 S. 76.

[5]) Dingl. Journ. **119**, 126; **120**, 302.

Digitized by Google

15%—22% Schwefelsäure bei 55°—58° 12—14 Stunden auf Fett einwirken. Wagner[1]) theilt ausführliche Versuche mit zur Ueberführung von Oelsäure in feste Fettsäuren:

a) In Elaïdinsäure durch salpetrige Säure, durch Königswasser oder Chlorkalk und durch Schwefelsäure in Gegenwart von Braunstein oder chromsauren Salzen.

b) In Palmitinsäure durch Schmelzen mit Aetzkali.

Auch tritt Wagner entschieden der Ansicht entgegen, dass durch schweflige Säure aus Oelsäure feste Fettsäuren entständen. Im Jahre 1859 erhielt Tilghman[2]) ein Gewerbeprivilegium auf Herstellung von Kerzenmaterial aus Oelsäure durch Anwendung von schwefliger Säure bei 260°. Diese Idee findet sich auch bei den Verfahren von Jacquelain[3]) Cumbacères[4]) und Brudenne[5]), welch' letzterer die schweflige Säure in dem Fett selbst erzeugt, indem er diesem vor der Behandlung mit conc. Schwefelsäure feine Kohle beimischt; auf diese Weise will er 75% fester Fettsäuren erhalten haben. Wilson[6]), den Process besser einsehend, liess die Kohle fort und theilt mit, die grösste Ausbeute an festen Fettsäure werde bei einer Einwirkungstemperatur von 250° erzielt. Entgegen allen bisherigen Angaben ist nach Bolley und Bergmann[7]) der Grund der Mehrausbeute nicht in der Einwirkung der Schwefelsäure, sondern in der hohen Destillationstemperatur zu suchen, da sich bei dieser Kohlenwasserstoffe bilden, welche die Ausbeute an Kerzenmaterial vermehren. Nach Kraut[8]) ist diese Frage aber entschieden durch Bornemann beantwortet, welcher aus Oelsäure eine braune feste Masse erhielt, welche 27,5° Schmelzp. hatte. Dann blieb die Frage längere Zeit unbearbeitet, und der erste, welcher die Einwirkung oder

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1857, S. 455.
[2]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1859, S. 626.
[3]) Dingl. Journ. 152, 80.
[4]) Compt. rend. 50. 1144.
[5]) Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1863, S. 462.
[6]) Rep. of patent. invent. 1861, S. 18.
[7]) Dingl. Journ. 179, 463.
[8]) A. W. Hofmann's Ausstellungsbericht 1877, S. 314.

Digitized by Google

besser die Zersetzung der entstandenen Produkte in eine chemische Gleichung brachte, war Müller-Jacobs.[1]) Es ist die folgende:

$$2C_{17}H_{34}SO_3HCOOH + 3H_2O = C_{17}H_{35}COOH + C_{17}H_{33}OCOOH + 2H_2SO_4,$$

und wie aus dem Patent hervorgeht, nimmt er an, dass die bei niedriger Temperatur entstehende Oelsäuresulfosäure sich durch Kochen mit Wasser in zwei Richtungen spaltet. Einmal entsteht aus der ungesättigten Sulfosäure eine von Müller-Jacob Stearinsäure genannte feste Säure vom Schmelzpunkt 70,6° und weiter eine flüssige Oxyoleïnsäure. In einer späteren Arbeit giebt Müller-Jacobs[2]) die folgenden Gleichungen für die Entstehung der obigen Sulfosäure:

1. Aus Oelsäure

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}SO_3O_2 + H_2O.$$

2. Aus Triglyceriden

$$(C_{18}H_{33}O)_3C_3H_5O_3 + 3H_2SO_4 = 3C_{18}H_{34}SO_5 + C_3H_8O_3.$$

Obgleich nun Müller-Jacob in diesen Gleichungen die Entstehung einer Oelsäuresulfosäure beibehält, so lässt er doch auch hier eine gesättigte Oxystearinsäure neben Oxyoleïnsäure entstehen:

$$2C_{18}H_{34}SO_5 + H_2O = C_{18}H_{34}O_3 + C_{18}H_{36}O_3 + 2H_2SO_4.$$

Es sei hier angeführt, dass eine Zersetzung eines Triglycerides im Sinne obiger Gleichung durch concentrirte Schwefelsäure, selbst bei einem sehr grossen Ueberschuss der letzteren, mir nur nach stundenlangem Kochen gelingen wollte, eine Thatsache, die den Stearinfabrikanten nur zu gut bekannt ist. Fast gleichzeitig mit diesen Arbeiten erschienen die dasselbe Thema behandelnden Abhandlungen von Liechti und Suida.[3]) Dieselben nehmen bei Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Triglyceride, welche sie hauptsächlich studirten, die Entstehung einer Verbindung:

$$C_{42}H_{74}O_{12}S = C_{18}H_{33}O_3C_3H_5(OH) - SO_4 - C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_3$$

[1]) D. R. P. Nr. 17264.

[2]) Dingl. Journ. **251**, 449. 547; **254**, 302.

[3]) Mittheil. d. techn. Gewerbemuseums, Wien 1883 Nr. 2 S. 7.

Digitized by Google

an, und nennen dieselbe Monoxyoleïnglycerinschwefelsäureester. Auch beschreiben Liechti und Suida, obgleich wegen Mangels an Säurehydroxylgruppen eine Salzbildung bei obiger Constitutionsformel ausgeschlossen scheint, zwei Salze als Repräsentanten zweier Reihen, nämlich ein Cu_2-haltiges, wahrscheinlich basisches und ein Ba-haltiges, normales Salz. Durch Zersetzung dieses Esters durch Alkalien, durch Essigsäureanhydrid — Versuche, Acetylverbindungen herzustellen, gaben kein Resultat — durch Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung, um aus dem Ester einen Aethyläther zu bereiten, führten auch nur zur Zersetzung des Esters, die sich nach Liechti und Suida allgemein in folgende Gleichung zusammenfassen lässt:

$$C_{42}H_{78}O_{12}S + 4H_2O = 2C_{18}H_{34}O_3 + 2C_3H_8O_3 + H_2SO_4.$$

Die neben Glycerin und Schwefelsäure hierbei entstehende Fettsäure von 56°—58° Schmelzp. ist nach ihnen einheitlicher Natur, nämlich Oxyölsäure, und über den Verlauf des Processes sagen sie das Folgende:

Durch conc. Schwefelsäure wird aus dem Triglycerid Monoglycerid und freie Fettsäure; das erstere bildet mit der Schwefelsäure einen Ester, und dieser wird nun, ebenso wie die freie Oelsäure, durch Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Säure nach folgenden Gleichungen oxydirt:

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_3 + H_2O + SO_2$$

und
$$C_{19}H_{33}O_2C_3H_5(OH) - SO_4 - C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_2 + 2H_2SO_4 = 2H_2O + 2SO_2 + C_{18}H_{33}O_3 \cdot C_3H_5(OH) - SO_4 - C_3H_5(OH)C_{18}H_{33}O_3.$$

Für die Gesammteinwirkung geben sie folgende Gleichung:

$$2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7H_2SO_4 = C_{42}H_{78}O_{12}S + 6SO_2 + 4H_2O + 4C_{18}H_{34}O_3.$$

Diese etwas gezwungen erscheinenden Gleichungen werden in einer späteren Arbeit[1]) dahin verändert, dass sie nun, wie es scheint, die Entstehung eines Monoxystearinglycerinschwefelsäureesters neben freier Oxystearinsäure annehmen:

[1]) Mittheil. d. techn. Gewerbemuseums, Wien 1884, S. 59.

Digitized by Google

$$2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7H_2SO_4 + 8H_2O = C_{42}H_{82}O_{12}S + 4C_{18}H_{36}O_3 + 6H_2SO_4.$$

Auch scheinen sie nun die Bildung der bei diesem Processe häufig auftretenden schwefligen Säure als nebensächlich aufgegeben zu haben und erklären die Entstehung der Oxysäuren nun nicht mehr durch Oxydation mittelst Schwefelsäure, sondern indem sie eine directe Anlagerung von Schwefelsäure eintreten lassen.

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{35}OSO_2OHO_2.$$

Gegen diese auch von Müller-Jacobs bestrittenen Angaben richten sich auch die Mittheilungen von Ssabanejew[1]), welcher wohl eine Addition annimmt, welche aber so verläuft, dass dabei eine Oxysulfoölsäure entsteht. Dass diese sich durch Kochen mit Wasser unter Bildung der bei 79°—80° schmelzenden Oxystearinsäure zersetzt, ist bei der grossen Beständigkeit der Sulfosäuren im Allgemeinen ebenso unwahrscheinlich, als es wahrscheinlich wäre, dass, falls solche Zersetzung vielleicht durch Schmelzen mit Kali zu erreichen wäre, diese so verliefe, dass unter Austausch der Sulfogruppe gegen eine Hydroxylgruppe eine Dioxystearinsäure erhalten würde. Bisher aber ist die Darstellung derselben auf diesem Wege nicht gelungen.

Wie aus dem bisher Angeführten hervorgeht, sind die Ansichten über die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf Oelsäure, resp. auf deren Triglyceride sehr verschieden, nicht weniger aber weichen dieselben von einander ab in Bezug auf die aus den Einwirkungsprodukten durch Kochen mit Wasser erhaltenen Fettsäuren.

Um diese Widersprüche aufzuklären, unternahm ich auf Veranlassung des Directors hiesiger Kerzenfabrik, des Hrn. Dr. H. Yssel de Schepper die folgende Untersuchung.

Darstellung und Beschreibung des verwendeten Rohmaterials.

Zur Darstellung reiner Oelsäure wurde Talg von einem Erstarrungspunkt der Fettsäuren von ungefähr 40°, soge-

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 1885 S. 35. 49. 87. 99. (Man vergl. übrigens auch Saytzeff's Abhandlung über Oxystearinsäuren, dies. Journ. [2] 35, 369. D. Red.)

Digitized by Google

nanntes Margarin, durch Kochen mit Alkali in Seife verwandelt. Das Fortschreiten der Verseifung wurde in der Weise untersucht, dass man aus einer Probe der Seifenlösung die Fettsäuren mit Salzsäure abschied, diese in Alkohol löste und nun mit Ammoniak übersättigte. Spuren noch unverseiften Fettes geben sich durch eine deutliche Trübung leicht zu erkennen. Nachdem alles Fett in Seife verwandelt, wurde diese durch Salzsäure zersetzt; die abgeschiedenen Fettsäuren wurden wiederholt mit warmen Wasser gewaschen, in Kuchen gegossen und nach dem Erkalten sehr langsam abgepresst. Die so erhaltene Oelsäure wurde durch mehrmaliges Krystallisirenlassen bei ungefähr 3° und Abpressen des erhaltenen Breies durch eine mit Eis gekühlte Filterpresse von den letzten Spuren fester Fettsäuren befreit. Sie bildete alsdann eine hellbraune Flüssigkeit, welche einen Erstarrungspunkt von 4,8° und einen Schmelzp. von 13°—14° zeigte.[1]) Ihre Säurezahl[2]) war 200, d. h. 1 Grm. gebrauchte 200 Mgr. KOH zur Neutralisation. Daraus berechnet sich leicht das Molekulargewicht: $M = \frac{56000}{S}$, worin S die Säurezahl. Ihre Jodzahl[2]) wurde zu 892 gefunden, d. h. 1 Grm. absorbirt 892 Mgrm. Jod.

Als Oelsäuretriglycerid wurde ein reines Olivenöl gebraucht, welches ebenfalls durch Abkühlen und Filtriren durch eine kalte Filterpresse von den festen Fettsäuren soviel als möglich befreit war.

Das so erhaltene Glycerid blieb bei 0° vollkommen klar. Es hatte eine Verseifungszahl von 192, d. h. beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge gebrauchte ein Gramm 192 Mgrm. KOH zur Verseifung. Seine Jodzahl wurde zu 840 bestimmt. Die gebrauchte Schwefelsäure war entweder technische von 66° B. — spec. Gew. = 1,836 bei 15° oder chemisch reine concentrirte von 1,841 spec. Gew.

[1]) Die im Folgenden angegeben Temperaturen sind alle mit einem Normalthermometer von Baudin in Paris bestimmt. Dasselbe war in $^1/_{10}$° getheilt und trägt die Bezeichnung recuit, d. h. ist erst nach langem Kochen in Schwefeldampf calibrirt und zeigte bei einer wiederholt vorgenommenen Prüfung auch einen wirklich constanten Nullpunkt.

[2]) Siehe Benedict: Fettuntersuchung.

Digitized by Google

Bestimmung der chemisch gebundenen Schwefelsäure in Gemischen derselben mit Oelsäure, resp. deren Triglycerid.

Oelsäure, deren Formel man unter Berücksichtigung ihres Verhaltens beim Schmelzen mit Aetzkali auch

$$C_{15}H_{31} - CH \equiv CH - COOH$$

schreiben kann, wird sich als ungesättigte Verbindung ähnlich gegen conc. Schwefelsäure verhalten wie z. B. Propylen, Butylen u. s. w.; sie wird je nach Umständen Stearinschwefelsäuren

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(SO_4H) - COOH$$

oder $$C_{15}H_{31} - CH(SO_4H) - CH_2 - COOH$$

bilden, welche Verbindungen durch Kochen mit Wasser vermuthlich leicht in α- resp. β-Oxystearinsäure

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COOH$$
$$C_{15}H_{31} - CH(OH) - CH_2 - COOH$$

übergeführt werden könnten. Wären die Stearinschwefelsäuren sehr unbeständig, so würden sich sehr leicht Oxysäuren bilden, welche bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure durch Wasserabspaltung Veranlassung zur Bildung von Anhydriden aus den α-Oxyverbindungen, von Oelsäure aus den β-Oxyverbindungen geben könnten.

Ob unter günstigen Verhältnissen nicht aus je einem Molekül der α- und β-Oxystearinsäure durch Wasseraustritt auch polymere Oelsäuren

$$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$
$$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$

oder $$C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH$$
$$COOH - CH - CH - C_{15}H_{31}$$

entstehen können, ob diese dann identisch mit Elaïdinsäure sein werden, deren Entstehung aus den Salpetrigsäureestern der Oelsäure in folgender Weise vorgestellt werden kann:

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(NO_2) - COOH \\ + C_{15}H_{31} - CH(NO_2) - CH_2 - COOH = \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH - CH - COCH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH - CH - COOH \end{array}$$

behalte ich mir vor zu untersuchen.

Da aus Oelsäure und deren Triglyceriden durch Aufnahme von Schwefelsäure leicht lösliche Verbindungen entstehen, so schien es mir zunächst nicht uninteressant, die Menge der zur Bildung dieser Verbindungen nöthigen Schwefelsäure kennen zu lernen.

Bedenkt man nun, dass eine Mischung von einem Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure, welche 3n Mgr. KOH zur Sättigung gebraucht, nur 2n Mgr. nöthig hat, sobald eine Bindung im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH = CH - COOH + H_2SO_4 = \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(SO_4H) - COOH \end{array}$$

stattfindet, so giebt die Ermittlung der Säurezahl die Menge der gebundenen Schwefelsäure.

Annehmen muss man dabei erstens, dass der Process nur im Sinne obiger Gleichung verläuft, d. h. dass nicht vielleicht auch neutrale Stearinsäureschwefelsäureester wie z. B.

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31}CH_2 - CH - COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad SO_4 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_{15}H_{31}CH_2 - CH - COOH \end{array}$$

entstehen; zweitens dass die entstandenen Stearinschwefelsäuren weder durch die zur Titration mit Kalilauge nöthige Auflösung noch durch die Kalilauge selbst zersetzt werden.

Da aber bei solcher Zersetzung, wie wir vorläufig annehmen wollen, nur gesättigte Verbindungen entstehen, so hat man in der Bestimmung der Jodzahl nach Hübl[1]) ein Mittel, auch im Falle eingetretener Zersetzung die in obiger Weise gebundene, resp. gebunden gewesene Schwefelsäure zu

[1]) Dingl. Journ. 253, 281.

Digitized by Google

bestimmen. Die Methode Hübl's wurde in ihrer ursprünglichen Form angewendet, bei jedem Versuch aber ein Controlversuch und die Jodgehaltsbestimmung der Jodlösung gemacht. Der Titer der hierzu gebrauchten Natriumhyposulfitlösung wurde nach Volhard an einer Jodmenge bestimmt, welche in salzsaurer Jodkaliumlösung durch eine Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalte frei gemacht wurde.

a. Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Oelsäure.

In 282 Grm. auf 5° abgekühlte Oelsäure wurden 98 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.836 langsam unter Umrühren und Abkühlen eingetragen. Die anfangs hellbraune Oelsäure färbte sich unter Erwärmung dunkel und bildete mit der Schwefelsäure ohne Entwicklung schwefliger Säure eine vollkommen gleichmässige, braune, zähe Masse, welche bei starker Abkühlung und namentlich nach längerem Stehen mit feinen Krystallnadeln durchsetzt erscheint. Aus der Luft zieht die Masse schnell Feuchtigkeit an und wird an der Oberfläche durch Bildung vieler Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure trübe. Fügt man zu einer frisch bereiteten Masse wenig Wasser, so scheidet sich zunächst ein auf der verdünnten Schwefelsäure schwimmendes dunkles Oel ab, welches bei fortgesetzter Verdünnung zu Boden sinkt, um sich schliesslich in viel Wasser zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit aufzulösen.

Nach längerem Stehen und dann namentlich bei Abkühlung trübt sich dieselbe durch Ausscheidung feiner seideglänzender Krystalle, auf welche ich später zurückkomme.

Da, wie bereits oben erwähnt, die Bestimmung der chemisch gebundenen Schwefelsäure durch Titration nur richtige Zahlen ergeben kann, wenn die einmal entstandenen Produkte durch die zur Titration nöthige Verdünnung während der dazu nöthigen Zeit nicht zersetzt werden, so wurden zunächst hierüber Versuche angestellt.

Von einem in oben beschriebener Weise hergestellten Gemische von ungefähr einem Molekül Oelsäure und einem Molekül Schwefelsäure wurden abgewogen:

Digitized by Google

1. 3,742 Grm. Durch directe Titration mit alkoholischer Kalilauge wurde gefunden, dass sie 1364 Mgrm. KOH zur Sättigung nöthig hatten.

Da obiges Gemisch pro Gramm 426,8 Mgrm. KOH verbraucht, so berechnet sich der Verlust

$= 3{,}742 \times 426{,}8 - 1364 = 1597{,}08 - 1364 = 133{,}08$ Mgrm.

Drückt man dieses in Procenten des Gesammtverbrauchs aus, so findet man hier den Verlust $= \frac{133{,}08}{1597{,}08} \times 100 = 8{,}3\,\%$.

Aehnlich im Folgenden:

2. 4,165 Grm. Aufgelöst in absolutem Alkohol: Sättigungszahl berechnet 1777,6 — gefunden 1564 — Differenz = 213,6 Mgrm. = 11,9%.

3. 4,244 Grm. Aufgelöst in verdünntem Alkohol: Sättigungszahl berechnet 1812,3 — gefunden 1620 — Differenz = 192 Mgr. = 10,5%.

4. 4,722 Grm. Aufgelöst in 100 Ccm. Wasser: Sättigungszahl berechnet 2017,9 — gefunden 1824 — Differenz = 193 Mgrm. = 9,5%.

5. 3,922 Grm. Aufgelöst in 200 Ccm. Wasser, titrirt nach 10 Minuten Kochen: Sattigungszahl berechnet 1673,9 — gefunden 1524 — Differenz 149,9 Mgrm. = 8,9%.

6. 3,841 Grm. Aufgelöst in 200 Ccm. Wasser, titrirt nach 4 Stunden. Sättigungszahl berechnet 1639,3 — gefunden 1488 — Differenz = 151,3 Mgrm. = 9,2%.

Es zeigte sich also, dass sich im Laufe der zu einer solchen Titration nöthigen Zeit nur Differenzen ergeben, welche wohl vernachlässigt werden können, da dieselben auch wohl von einer nicht gut zu erreichenden Gleichmässigkeit des Gemisches und durch Wasseranziehung während der Wägung beeinflusst werden können.

In den obigen Versuchen ergab sich eine Differenz im Mittel von 9,7%; da aber, wenn ein Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure zusammentritt, eine Differenz von 33,3% sich ergiebt, so sind in obigem Beispiel $\frac{9{,}7 \times 100}{33{,}3} = 29{,}1\,\%$ der angewendeten Oelsäure in gesättigte Verbindungen durch Schwefelsäureaddition übergeführt.

Um nun die Bedingungen zu erforschen, unter denen diese Zahl möglichst hoch ausfällt, wurden folgende weitere Versuche gemacht.

282 Grm. Oelsäure wurden, wie angegeben, mit 141 Grm. conc. Schwefelsäure gemischt und von dem Gemisch abgewogen und titrirt.

Digitized by Google

1. 5,417 Grm. Sättigungszahl berechnet 2673,6 — gefunden 2270 — Differenz = 403,6 Mgrm. = 15,1 %. Daraus ergiebt sich, dass $\frac{15,1 \times 100}{33,3} = 45,3\,\%$ der Oelsäure in Reaction getreten sind.

2. 4,321 Grm. Sättigungszahl berechnet 2131,6 — gefunden 1824,4 — Differenz = 307,2 Mgrm. = 14,4 %, resp. wie oben daraus zu berechnen = 43,2 %.

Anstatt diese Berechnung durch Milligramme zu machen, kann man auch die bei der Sättigung von einem Gemisch erhaltene Differenz, ausgedrückt in Kubikcentimeter, theilen durch die zur Sättigung der Oelsäure nöthigen Anzahl Kubikcentimeter und erhält so direct die Procente Oelsäure, welche an Schwefelsäure gebunden sind.

Von einem Gemisch von 40,032 Grm. Oelsäure mit 31,482 Grm. Schwefelsäure wurde abgewogen:

1. 5,147 Grm. Dieselben mussten verbrauchen 14,3 Ccm. Kalilauge für Oelsäure und im Ganzen 73,47 Ccm. Gefunden wurden 63,8 Ccm. — Differenz = 9,6 und somit sind an Schwefelsäure $\frac{9,6 \times 100}{14,3} = 67\,\%$ gebunden.

2. 4,110 Grm. Verbrauch für Oelsäure 11,5 Ccm. Totalverbrauch 60,8 Ccm. Gefunden 52,8 Ccm. — Differenz = 8,0 und somit wie oben $\frac{8,0}{11,5} = 69,9\,\%$ gebunden.

Einen gleichen Einfluss, wie eine grössere Menge Schwefelsäure, übt auch die Concentration aus. Während die bisher gebrauchte Schwefelsäure technische von 66° B. war, verwendete ich für die folgenden Versuche chemisch reine von 1,841 spec. Gew.

Von einem Gemisch von je einem Molekül Oelsäure und Schwefelsäure wurden abgewogen:

2,571 Grm. Verbrauch für Oelsäure 18,9 Ccm. Totalverbrauch 48,9 Ccm. Gefunden 33,0 Ccm. — Differenz = 15,9 und somit wie oben $\frac{15,9 \times 100}{18,9} = 84\,\%$ gebunden.

Von einem ebensolchen Gemisch wurden abgewogen:

3,402 Grm. Verbrauch für Oelsäure 24,8 Ccm., Totalverbrauch 66,77 Ccm. Gefunden 49,2 Ccm. — Differenz = 17,5 und somit wie oben $\frac{17,5 \times 100}{24,8} = 70\,\%$ gebunden.

Digitized by Google

In welcher Beziehung steht nun die Menge der mit Schwefelsäure gebundenen Oelsäure zur Menge der entstandenen gesättigten Verbindungen?

Diese Frage schien mir umso mehr von Interesse, als auch Ssabanejew angiebt, dass er in Gemischen, welche nur 20% Sulfoverbindungen enthielten, doch bis 70% Oxystearinsäure, resp. deren Anhydrid fand. Diese Angabe lässt sich nur so erklären, dass das von Ssabanejew untersuchte Gemisch bereits sehr lange gestanden hatte, denn wie aus Folgenden zu ersehen, erhielt ich bei frischen Proben eine ziemliche Uebereinstimmung.

Ein Gemisch von 142 Grm. Oelsäure, mit 25 Grm. conc. Schwefelsäure zeigte bei der Titration 47% Oelsäure gebunden als Stearinsäureschwefelsäure.

1,258 Grm. desselben Gemisches, enthaltend 1,0736 Grm. Oelsäure, absorbirten 527 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{527}{900}$ = 0,525 Grm. Oelsäure. Der Rest der Oelsäure, 0,4846 Grm. = 44,7%, ist in gesättigte Verbindungen übergeführt.

Ein Gemisch von je einem Molekül Oelsäure und Schwefelsäure wurde titrirt und zeigte 73% an Schwefelsäure gebunden.

0,6920 Grm. desselben Gemisches = 0,5134 Grm. Oelsäure absorbirten 107 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{107}{900}$ = 0,119 Grm. Oelsäure. Der Rest derselben = 0,3944 Grm., resp. 77% sind gesättigte Verbindungen geworden. Von einem Gemisch (vergl. S. 64), welches 67,0—69,9 der Oelsäure gebunden enthielt, wurden 0,692 Grm. = 0,3815 Grm. Oelsäure abgewogen. Dieselben absorbirten 65 Mgrm. Jod, d. h. enthielten $\frac{65}{900}$ = 0,072 Grm. Oelsäure. Der Rest = 0,3095 Grm. = ca. 81% sind gesättigte Verbindungen.

Zur Aufklärung der erhaltenen Unterschiede an gesättigten Verbindungen in demselben Gemisch, je nachdem man dieselben aus der Säurezahl oder der Jodzahl berechnet, sei hier das Folgende angeführt: Der Unterschied zwischen beiden Zahlen wird um so grösser, je älter die untersuchten Produkte sind, da auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch viel langsamer als beim Kochen mit verdünnten Säuren, eine Spaltung der Stearinschwefelsäure in Schwefelsäure und Oxystearinsäure eintritt.

Digitized by Google

Da durch Einwirkung der überschüssigen conc. Schwefelsäure einige später noch zu beschreibende Anhydride entstehen, so büssen obige Zahlen dadurch etwas an ihrer Genauigkeit ein. Auch könnten die selbst bei der grössten Vorsicht noch entstehenden Spuren schwefliger Säure, da sie natürlich die Jodzahl des Gemisches erhöhen, kleine Fehler veranlassen; und schliesslich sei noch daran erinnert, dass etwa entstehende Sulfosäuren wohl die Säurezahl des Gemisches nicht aber die Jodzahl verändern würden.

b. Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Triglyceride.

In 50 Grm. gut abgekühltes Olivenöl wurden 25 Grm. kalte, conc. Schwefelsäure sehr langsam unter Umrühren eingetragen. Unter Beobachtung der unter a) angegebenen Vorsichtsmassregeln erhält man auch hier ohne Entwicklung von schwefliger Säure eine braune, sehr zähe Masse. Dieselbe ist stark hygroskopisch und wird bei längerem Stehen an der Luft trübe.

Mit wenig Wasser gemischt und zwar nur, wenn dieses eiskalt ist, bildet sie eine schwach opalisirende Lösung; lässt man diese einige Zeit stehen, oder erwärmt man dieselbe oder verwendet man sogleich warmes Wasser, so scheidet sich ein sehr zähes, weisses, schleimiges Oel ab, welches auf der nun ebenfalls entstandenen verdünnten Schwefelsäure schwimmt.

Da die frische Masse sich auch ziemlich leicht in Petroleumäther ohne Abscheidung von Schwefelsäure löst, so scheint man es hier mit einer sehr lockeren Verbindung zu thun zu haben, welche nur in Eiswasser beständig ist. Mit mehr Wasser bildet die frische Masse eine durchsichtige Gallerte, und in sehr viel löst sie sich fast ohne Trübung auf. Durch Säuren und Salze wird das zähe, weisse Oel aus seinen Lösungen leicht wieder abgeschieden.

Von einem in bekannter Weise hergestellten Gemische von zwei Theilen Olivenöl mit einem Theil conc. Schwefelsäure wurden nach einander abgewogen:

Digitized by Google

1. 3,487 Grm. = 2,8246 Grm. Triglycerid und 1,1628 Grm. Schwefelsäure; Sättigungszahl berechnet = 52,9 Ccm., da das Triglycerid nur Spuren freier Fettsäuren enthielt. Gefunden = 43,0 Ccm. — Differenz = 9,9 Ccm.

Würden obige 2,346 Grm. Triglycerid sich mit der Schwefelsäure nach folgender Gleichung verbinden:

$$(C_{15}H_{31} - CH = CH - COO)_3C_3H_5 + 3H_2SO_4 = \left[\begin{matrix} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad SO_4H \end{matrix}\right]_3 C_3H_5,$$

so würde die in diesem Falle nöthige Schwefelsäure pro Gramm Triglycerid 15,2 Ccm. obiger Kalilauge sättigen, in vorliegendem Falle also 2,3246 × 15,2 = 35,33 Ccm. Da aber bei obiger Bindung die Hälfte der Schwefelsäure verschwindet, so berechnet sich in diesem Falle, dass $\frac{9,9 \times 100}{35,33 : 2}$ = ca. 56 % des Triglycerides mit Schwefelsäure in obiger Weise gebunden sind.

2. 3,743 Grm. = 2,476 Grm. Triglycerid. Sättigungszahl berechnet = 56,57 Ccm. — gefunden = 46,4 Ccm. — Differenz = 10 1.

Daraus folgt wie oben $\frac{10,1 \times 200}{37,6}$ = ca. 54 % an Schwefelsäure gebunden.

Von einem Gemisch von 90 Thln. Olivenöl und 30 Thln. conc. Schwefelsäure, ungefähr im Molekül Triglycerid auf drei Moleküle Schwefelsäure, wurden abgewogen:

1. 2,143 Grm. = 1,6078 Grm. Triglycerid. Sättigszahl berechnet = 24,48 Ccm. — gefunden = 16,8 Ccm. — Differenz = 7,68 Ccm. Daraus ergiebt sich $\frac{200 \times 7,68}{24,4}$ = ca. 63 %.

0,703 Grm. desselben Gemisches, enthaltend 0,5273 Grm. Triglycerid, absorbirten 187,9 Mgrm. Jod. Da die Jodzahl von Trioleïnglycerid = 860,1 ist, so enthält obige Menge $\frac{187,9}{860,1}$ = 0,2179 Grm. Triglycerid als ungesättigte Verbindung; der Rest, 0,3094 Grm. = ca. 59 % sind durch Schwefelsäure in gesättigte Verbindungen übergegangen.

2. 4,299 Grm. = 3,2243 Grm. Triglycerid. Sättigungszahl berechnet = 48,5 Ccm. — gefunden 34,5 — Differenz = 14,0 Ccm. Daraus ergiebt sich wie 1) $\frac{2 \times 14 \times 100}{49,0}$ = ca. 57 %

1,1960 Grm. = 0,897 Grm. Triglycerid absorbirten 318,5 Mgrm. Jod und enthielten $\frac{318,5}{860,1}$ = 0,37 Grm. Trioleïnglycerid; der Rest, 0,527 Grm. = 58,7 %, sind gesättigte Verbindungen geworden.

Digitized by Google

Aus den angeführten Zahlen geht zur Genüge hervor, dass auch hier wie bei der Oelsäure die Menge der gesättigten Verbindungen mit der Menge der durch Schwefelsäureaufnahme entstandenen ziemlich gut übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung bleibt bestehen, wenn die Schwefelsäure mit der Oelsäure des Triglycerides nach folgender Gleichung verbunden ist:

$$2(C_{14}H_{31}-CH=CH-COO)_3C_3H_5+3H_2SO_4$$
$$=\left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad SO_4 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_{15}H_{31}-CH_2-CH-COO \end{array}\right]_3 (C_3H_5)_2,$$

d. h. wenn neutrale Stearinschwefelsäureäther entstehen. Um hierin eine Entscheidung zu treffen, wurden folgende Versuche angestellt:

Von einem in bekannter Weise hergestellten Gemische von einem Molekül Trioleïnglycerid mit drei Molekülen conc. Schwefelsäure wurden in einen zur Hälfte mit conc. Glaubersalzlösung gefüllten Scheidetrichter 4,9410 Grm. abgewogen, dann wurde gut durchgeschüttelt, Aether zugefügt und nach einigem Stehen die Glaubersalzlösung abgelassen. Dieses wurde mehrere Male wiederholt und nun sowohl die Glaubersalzlösung als die ätherische Lösung titrirt.

Die abgewogene Menge = 3,7057 Grm. Triglycerid und 1,2353 Grm. Schwefelsäure hatte eine Sättigungszahl berechnet = 56,45 Ccm. Gefunden wurden:

a) in der Glaubersalzlösung 39,2 Ccm.,

b) in der Aetherlösung nur 2.1 Ccm., so dass die Differenz 15,15 Ccm. beträgt, welche Anzahl Kubikcentimenter einer Menge Schwefelsäure von 0,33 Grm. entsprechen, die eine Bindung so eingegangen wie oben angedeutet, d. h. dass dabei neutrale Produkte entstehen.

Von einem Gemisch von 22 Thln. Olivenöl mit 8 Thln. conc. Schwefelsäure wurden 2,076 Grm. abgewogen und in derselben Weise, wie soeben beschrieben, behandelt.

Sättigungszahl berechnet 597,8 Mgrm. — gefunden 476 Mgrm. in der Glaubersalzlösung, 18 Mgrm. im Aether, somit 103,8 Mgrm. Differenz; da aber bei doppelter Bindung der Schwefelsäure für das in 2,076 Grm. enthaltene Triglycerid 144,6 Mgrm. zur Sättigung nöthig wären, so sind in diesem Falle $\frac{103,8 \times 100}{144,6}$ = ca. 71 % an Schwefelsäure gebunden.

Digitized by Google

Von obigem Gemisch wurden abgewogen:

0,704 Grm. = 0,5161 Grm. Triglycerid; dieselben absorbirten 115,8 Mgrm. Jod, enthielten also $\frac{115,8}{860,1}$ = 0,1345 Grm. Trioleïnglycerid; der Rest = 0,3816 Grm. = ca. 74 % ist gesättigte Verbindung geworden. Der sich hierbei ergebende Unterschied von 74 — 71 = 3 % dürfte darin zu suchen sein, dass eine Menge Schwefelsäure äquivalent 18 Mgrm. KOH, welche zur Sättigung der ätherischen Lösung gebraucht wurden, als Stearinschwefelsäureglycerinäther noch in Rechnung zu stellen wäre.

Die bei den zuletzt angestellten Versuchen erhaltenen Glaubersalzlösungen wurden in stark alkalischer Lösung mit mit Kaliumhypermanganat[1]) nach der Methode von Benedict und Zsigmondy oxydirt und die Abwesenheit von Oxalsäure, d. h. von Glycerin dadurch bewiesen, entgegen den Angaben vnn Müller-Jacobs[2]) und A. Gohl[3]), welche leider keine Angaben über das Alter der untersuchten Produkte machen. Dass die auf Seite 56 erwähnte zweite Formel von Müller-Jacobs daher sehr unwahrscheinlich ist, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Ein Gleiches gilt von der auf Seite 57 erwähnten Gleichung von Liechti und Suida, da bei dieser die rechte Seite der Gleichung trotz einer Bindung von Schwefelsäure mehr Säurehydroxylgruppen enthält als die linke, d. h. dass das Gemisch eine höhere Säurezahl haben müsste, als die Summe der Bestandtheile, eine Thatsache, die allen in dieser Beziehung gemachten Erfahrungen widerspricht. Wenn nun die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Trioleïnglyceride in der Hauptsache, wie gezeigt, so verläuft, dass dabei neben kleinen Mengen Stearinschwefelsäureglycerinäther (dessen Formel

$$(C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4H}{\underset{|}{CH}} - COO)_3C_3H_5,$$

ist) unangegriffenes Triglycerid bleibt, und die grössere Menge des letzteren in den neutralen Stearinschwefelsäureglycerinäther übergeht, so musste diese Verbindung eine Verseifung

[1]) Chemiker Zeitung 9, 975.
[2]) Dingl. Journ. 251, 254.
[3]) J.B. Wagner 1884, S. 1121.

Digitized by Google

in zweierlei Richtung gestatten, nämlich erstens die des leichter zersetzbaren neutralen Stearinschwefelsäureäthers und dann die des Glycerinäthers.

Um hierüber einiges Nähere zu erfahren, verfuhr ich folgendermassen.

Von einem in bekannter Weise hergestelltem Gemische von 47 Grm. Triglycerid mit 9 Grm. conc. Schwefelsäure wurden 2,3735 Grm. abgewogen und sofort in alkoholischer Lösung, die gut abgekühlt wurde, titrirt. Dabei ergab sich die Sättigungszahl berechnet = 21,47 Ccm. — gefunden = 10,2 Ccm. — Differenz = 11,27 Ccm. Die hierbei erhaltene rothe Lösung — als Indicator wurde Phenolphtaleïn gebraucht — verlor bald ihre Farbe, und erst nach weiterem Zufügen von 6,1 Ccm. im Verlaufe von ungefähr 8 Stunden blieb dieselbe bestehen.

Es scheint somit, dass der zunächst entstandene neutrale Ester sich langsam in den sauren Ester und Oxystearinsäure zersetzt, da von den 11,27 Ccm., die gebunden waren, ungefähr die Hälfte im Laufe einiger Stunden frei wird.

Um hierüber Sicherheit zu gewinnen, wurden von einem Gemische von 88,4 Grm. Triglycerid mit 35 Grm. conc. Schwefelsäure abgewogen:

1. 0,8150 Grm., enthaltend 0,584 Grm. Triglycerid. Dieselben absorbirten 151,8 Mgrm. Jod, entsprechend 0,176 Grm. Triglycerid; der Rest = 0,408 Grm. war in gesättigte Verbindungen übergeführt, deren Menge = $\frac{0{,}408 \times 100}{0{,}584}$ = ca. 70%.

2. 3,581 Grm., enthaltend 2,4638 Grm. Triglycerid und 1,1172 Grm. conc. Schwefelsäure. Sättigungszahl berechnet = 64,33 Ccm. — gefunden = 41,3 Ccm. — Differenz = 23,0 Ccm. Daraus berechnet sich die Menge des an Schwefelsäure gebundenen Triglycerides zu $\frac{2 \times 23{,}0 \times 100}{64{,}3}$ = ca. 71,6%.

3. 2,558 Grm. = 1,8328 Grm. Triglycerid. Daraus berechnet sich die Verseifungszahl des Triglycerides = 348,2, die Sättigungszahl der Schwefelsäure = 882 Mgrm., die totale Sättigungszahl = 1230,2 Mgrm.

Obige 2,558 Grm. wurden nach dreistündigem Stehen titrirt und verbrauchten 631,87 Mgrm. KOH; beim darauf folgenden Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali wurden weitere 373,12 Mgrm. gebunden, im Ganzen 1004,99 Mgrm., so dass die Differenz = 225,01 ist.

Digitized by Google

Mit Zugrundelegung einer Mittelzahl aus 1) und 2) also $= \frac{70 + 71{,}6}{2} = 70{,}8$ müssten bei Bildung des neutralen Schwefelsäureäthers in diesem Falle $70{,}8 \times \frac{2 \times 348{,}2}{100}$ = 493,05 Mgrm. verschwunden sein. Welche Zahl zu der nach dem Kochen mit alkoholischem Kali gefundenen im Verhältniss wie 2:1 steht, und daraus lässt sich schliessen, dass dabei eine Spaltung im Sinne der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$\begin{bmatrix} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad SO_4 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \end{bmatrix}_3 (C_3H_5)_2 + 3\,KOH$$

$$= \begin{bmatrix} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad SO_4K \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OH \end{bmatrix}_3 (C_3H_5)_2 .$$

Dass diese Zersetzung auch schon beim Stehen eintritt, zeigt sich darin, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali nur 373,12 — 348,2 = 24,92 Mgr. für entstehende Stearinschwefelsäure noch gebunden werden konnten; die andere Menge war bereits während des dreistündigen Stehens entstanden. Dasselbe folgt aus:

4. 1,8300 Grm. = 1,3312 Grm. Triglycerid. Berechnet wurde die Verseifungszahl des Triglycerides = 249,13 Mgrm., die Sättigungszahl der Schwefelsäure = 604,4 Mgrm., im Ganzen = 853,53 Mgrm. Nach sechsstündigem Stehen wurden gebraucht in der Kälte 433,12 Mgrm., beim Kochen 255,0 Mgrm., im Ganzen = 688,12 Mgrm., somit die Differenz = 165,41 Mgrm. Aehnlich wie unter 3) ergiebt sich hier 352,7 Mgrm., ebenfalls fast das Doppelte des gefundenen Unterschiedes.

Die Differenz zwischen der Menge Kali, nöthig zur Zersetzung der vorhandenen Triglyceride und der beim Kochen gebundenen Menge hier = 255,0 — 249,13 = 5,87 Mgrm., diente also zur Zersetzung der nur kleinen Menge noch nicht zersetzten neutralen Schwefelsäureesters.

Es sei hier noch angeführt, dass die Zersetzung des letzteren durch wässrige Kalilauge nur sehr langsam vor

Digitized by Google

sich geht, dass sich aus frischen Gemischen dabei zunächst ein weisses, schleimiges Oel abscheidet, dessen Menge mit dem längeren Stehen der zur Zersetzung verwendeten Massen abnimmt, eine Thatsache, die sich dadurch erklärt, dass der Glycerinäther des neutralen Esters wohl in Wasser, nicht aber in einer Kaliumsulfatlösung löslich ist, während die Kalisalze des sauren Esters wohl aufgelöst werden bei Gegenwart von Salzen.

Dass aber auch, und namentlich bei längerem Stehen, mit conc. Säure eine Spaltung in Glycerin und substituirte Fettsäuren stattfindet, dürfte aus folgenden Versuchen wohl klar werden:

Von einem Gemisch von 88 Thln. Olivenöl mit 32 Thln. conc. Schwefelsäure wurden in längeren Zwischenräumen abgewogene Mengen in der Kälte und dann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses untersucht und dabei gefunden:

1. 2,076 Grm., deren Sättigungszahl sich zu 597,88 Mgrm. berechnet, wurden wie auf S. 68 angegeben, sofort mit conc. Glaubersalzlösung unter Hinzufügung von Aether ausgewaschen, und dann beide Lösungen titrirt. Die erste gebrauchte 467,0 Mgrm., die zweite 18 Mgrm., so dass sich eine Differenz = 597,88 — (467 + 18) = 102,88 ergiebt. Da auch hier in der Hauptsache eine doppelte Bindung der Schwefelsäure angenommen werden muss, so berechnet sich, dass $\frac{102{,}88 \times 200}{289{,}2}$ = ca. 71 % an Schwefelsäure gebunden sind.

In bekannter Weise wurde die Menge der gesättigten Verbindungen durch die Jodzahl bestimmt und dabei 73,2 % gefunden.

2. 2,757 Grm., deren Sättigungszahl = 794,01 Mgrm. war, gebrauchten 670,0 Mgrm., so dass die Differenz = 124,01 wird. Daraus berechnet sich wie oben $\frac{124{,}01 \times 200}{384{,}0}$ = ca. 64 %, welche mit Schwefelsäure verbunden sind, d. h. da diese Titration nach drei Stunden ausgeführt wurde, dass in dieser Zeit 71 — 64 = 7 % sich bereits zersetzt hatten.

3. 2,692 Grm., mit einer Sättigungszahl = 775 Mgr., titrirten nach 24 Stunden 750 Mgrm., und man müsste also annehmen, dass nun fast alle Schwefelsäure wieder frei geworden. Zersetzt man nun aber eine solche Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter Hinzufügung von Glaubersalz, so scheidet sich ein Oel ab, welches noch viel Schwefel enthält und auch fast wasserlöslich ist.

Digitized by Google

Es mussten also obige 750 Mgrm. nicht nur zur Sättigung der Schwefelsäure und der Stearinschwefelsäure gebraucht worden sein, sondern sie hatten zum grossen Theil auch zur Sättigung derjenigen Fettsäuren gedient, welche durch theilweise Zersetzung der vorhandenen Triglyceride entstanden waren. Im Folgenden gebe ich die Zahlen dafür:

4. 3,500 Grm., mit einer Sättigungszahl = 1008,0 Mgrm., gebrauchten in der Kälte 1050 Mgrm. und bei darauf folgendem Kochen 281,25 Mgrm.

Da zur Zersetzung des in obiger Menge enthaltenen Triglycerides 487,55 Mgrm. nöthig sind, so sind noch $\frac{281{,}25 \times 100}{487{,}55} = 57\,\%$ unzersetzt. Der Rest, entsprechend 206,3 Mgrm., ist als Fettsäure in 1050 Mgrm. bereits mittitrirt, so dass zur Sättigung der Schwefelsäure und der Stearinschwefelsäure wirklich nur 1050 — 206,3 = 843,7 Mgrm. gebraucht worden sind. Aus der sich nun ergebenden Differenz von 1008 — 843,7 = 164,8 Mgrm. berechnet sich nun, dass bei einfacher Bindung noch $\frac{164{,}3}{487{,}55} = 33\,\%$ Triglycerid an Schwefelsäure gebunden sind.

Während also das Triglycerid fast zur Hälfte bereits zersetzt war, ist die Stearinschwefelsäure, deren Menge sich aus 1) zu 35,5 % berechnet, noch fast unzersetzt geblieben. Durch längeres Stehen, schneller aber durch directe Verseifung mit Kalilauge erzielte ich wohl eine vollständige Zersetzung der Triglyceride, aber selbst nach dreimal achtstündigem Kochen, entgegen der Angabe von Liechti und Suida, keine schwefelfreien Produkte. Die durch Salzsäure aus den Kaliverbindungen abgeschiedene Masse ist vielmehr, wie aus dem Angeführten hervorgeht, ein Gemisch von Oelsäure mit Oxystearinsäure und Stearinschwefelsäure, sie hat einen Schmelzpunkt von 50°—58°, reagirt stark sauer, löst sich in Alkalien zu schäumenden Flüssigkeiten und bildet feste und zähe Salze der Metalle und Erden, welche leicht in Aether löslich sind. Dass Liechti und Suida aus dem zur Reinigung dargestellten Kupfersalz durch Digeriren mit Salzsäure eine schwefelfreie Masse erhielten, ist bei der Zersetzbarkeit der Stearinschwefelsäure leicht zu begreifen, aber ebenso deutlich ist es, dass das von Liechti und Suida Oxyölsäure genannte Produkt ein Gemisch von Oel-

Digitized by Google

säure mit Oxystearinsäure war, denn schon durch einmaliges Umkrystallisiren erhielt ich Krystalle von 70°—71° Schmelzpunkt. Auch die von Liechti und Suida (vergl. S. 57) beschriebene Verbindung von der Formel $C_{42}H_{82}O_{12}S$ scheint als ein Gemisch von unzersetztem Trioleïnglycerid und der folgenden Verbindung aufzufassen zu sein:

$$\left[\begin{array}{l} C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4H}{\underset{|}{CH}}-COO \\ C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COO \end{array}\right]_3 C_3H_5$$

und es erklären sich dann alle der vermuthlichen Verbindung zugeschriebene Eigenschaften und deren Zersetzung durch Alkalien und Säuren.

Nachdem nun in dem bisher Mitgetheilten in der Hauptsache von dem Verlauf des Processes im Allgemeinen die Rede gewesen, nachdem dabei gezeigt wurde, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Oelsäure vorwiegend saure Ester, hingegen bei derjenigen auf Triglyceride neutrale Ester entstehen, welche sich später in saure zersetzen, erübrigt es nun noch, die Constitution derselben genauer zu ermitteln.

α-Stearinschwefelsäure,

$$C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4H.}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Man erhält dieselbe, indem man ein frisch bereitetes Gemisch von einem Molekül Oelsäure mit einem Molekül Schwefelsäure mit eiskalter Glaubersalzlösung von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, das so erhaltene Produkt in Aether auflöst und nun diese Lösung mit reinem Wasser ausschüttelt. Es geht dann neben der α-Stearinschwefelsäure auch stets Oelsäure mit in Lösung und, um diese zu entfernen, empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Eine auf ihren Gehalt an Oelsäure durch Bestimmung der Jodzahl untersuchte Probe wurde soweit neutralirt, dass die gesammte Stearinschwefelsäure und nur ein kleiner Theil der Oelsäure gebunden war, dann wurde mit Aether aus-

Digitized by Google

geschüttelt, und die wässrige Lösung nun mit einem Ueberschuss von Chlornatrium versetzt. Dadurch wurden kleine Mengen Aether und etwas noch gelöste Oelsäureseife abgeschieden, während die nun bleibende Lösung eines Salzes der Stearinschwefelsäure ölsäurefrei war. Wurde diese nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die abgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen, so erhielt man durch Verdampfen desselben eine braune zähe Flüssigkeit, welche löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in verdünnten Säuren und Salzlösungen war.

Ihre Lösung in Wasser reagirt sehr stark sauer, und beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Kochsalzlösung wird von der Aetherlösung unter Entstehen eines Natriumsalzes Natrium aufgenommen, ein Grund, warum im Obigen an Stelle der Kochsalzlösung Glaubersalzlösung gebraucht wurde. Beim Stehen mit Wasser, schneller mit nicht zu verdünnten Säuren und namentlich beim Kochen wird sie zersetzt, aber nicht wie man annehmen sollte, in α-Oxystearinsäure allein, sondern die Zersetzung geht sofort weiter, und es entsteht unter Wasserabspaltung aus der letzteren ein Anhydrid.

Lässt man α-Stearinschwefelsäure möglichst wasserfrei längere Zeit stehen, so dokumentirt sich die doch noch eintretende Zersetzung in der Abscheidung deutlicher, weisser Krystalle, die sich als α-Oxystearinsäure erwiesen.

Wurde ein von überschüssiger Schwefelsäure befreites Gemisch in Wasser gelöst und dann mit Magnesia neutralisirt, so erhielt man auch hier eine fast ölsäurefreie Lösung des Magnesiumsalzes neben Magnesiaölsäureseife und, wie es scheint, basischen Salzen der α-Stearinschwefelsäure. Wurde die Lösung des Magnesiumsalzes wie oben durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in Aether aufgenommen, so erhielt man dasselbe Produkt wie oben.

Es braucht kaum angeführt zu werden, dass auch aus dem Produkt der Einwirkung auf Triglyceride nach Verseifen mit Kalilauge, Zersetzen mit Salzsäure und Behandeln der Masse mit Aether und Wasser, oder mit Magnesia Salze

Digitized by Google

der α-Stearinschwefelsäure erhalten werden konnten, doch gab dieser Weg, wie auch leicht erklärlich, stets viel geringere Mengen.

Da die in oben beschriebener Weise hergestellte braune, zähe Flüssigkeit bei den vorgenommenen Untersuchungen niemals Jod absorbirte, so kann dieselbe niemals als eine Oelsäureverbindung betrachtet werden. Um nun noch zwischen den folgenden beiden Formeln, deren erste von Ssabanejew, zu entscheiden (vergl. auch S. 58):

$$C_{15}H_{31} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH} - COOH$$

und

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\underset{SO_4H}{|}}{CH} - COOH$$

wurden in einer Silberschale verschiedene Proben sowohl mit der vierfachen Menge Kali — als auch Natron, ja selbst Kali unter Zufügung von Aetzkalk verschmolzen.

Bei keinem der angestellten siebzehn Versuche wurde auch nur eine Spur von schwefliger Säure gefunden, obgleich die Schmelzen auch bis zu sehr hohen Temperaturen gemacht wurden. Die durch Salzsäure aus denselben abgeschiedenen Fettsäuren enthielten neben leicht daraus darstellbarer α-Oxystearinsäure wechselnde Mengen noch unzersetzter α-Stearinschwefelsäure, doch wollte die Darstellung, resp. Isolirung einer Dioxysäure mir nicht gelingen (vergl. S. 58). Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass man es hier nicht mit einer Oxysulfonsäure, sondern mit einer Stearinschwefelsäure zu thun hat, welche Ansicht aus den Analysen der Salze hervorgeht.

Von einer Elementaranalyse der in oben beschriebener Weise dargestellten reinen Säure wurde abgesehen, da diese selbst nach langem Stehen im Exsiccator immer noch Mengen Wasser enthielt, welche die Richtigkeit der Elementaranalyse in Frage stellen. Dieses ging daraus hervor, dass bei vielen ausgeführten Schwefelbestimmungen, und zwar durch Verpuffen mit Salpeter und Soda und Fällen der

Digitized by Google

entstandenen Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbarium, folgende Zahlen erhalten wurden:

Gefunden im Min.: 57,9% $BaSO_4$, im Max.: 60,2% $BaSO_4$, während die Rechnung 8,42% Schwefel, entsprechend 61,31% $BaSO_4$ ergiebt, der Maximalgehalt an reiner Säure betrug also 98,52%.

Auch durch Titration der reinen Säure ergab sich dies; dieselbe gebrauchte pro Gramm 292,4 Mgrm., daher ergiebt sich das Molekulargewicht $= \frac{56000}{292,4} = 191,7$, resp., da die Säure, wie aus der folgenden Beschreibung einiger Salze hervorgeht, zweibasisch ist, $2 \times 191,7 = 383,4$. Da das berechnete Molekulargewicht 380, so muss die angewendete Substanz neutrale Stoffe enthalten, in diesem Falle Wasser.

α-Stearinschwefelsaures Kalium.

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4K}{\underset{|}{CH}} - COOK$$

Fügt man zu einer wässrigen Lösung reiner Säure, welche mit etwas Phenolphtaleïn versetzt war, langsam verdünnte Kalilauge, so tritt je nach der Verdünnung die Rothfärbung früher oder später ein; niemals aber erhielt man in diesem Falle neutrale Lösungen, da, wie es scheint, zunächst das Schwefelsäurehydroxyl gebunden, und da die durch Sättigung des Fettsäurehydroxyls entstehenden Salze, wie die meisten Seifen, alkalische Reaction zeigen.

Um also das Kalisalz rein zu erhalten, wurde eine alkoholisch-ätherische Lösung der Säure mit überschüssigem Kaliumcarbonat längere Zeit geschüttelt, durch Abfiltriren vom ungebundenen Carbonat getrennt, und gab dann durch Abdampfen das Kaliumsalz als eine hellbraune, schmierige Seife, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus keinem der Lösungsmittel konnte es in Krystallen erhalten werden. Handelte es sich um die Darstellung einer neutralen, wässrigen Lösung behufs Darstellung anderer Salze, so versetzte ich die wässrige Lösung mit Quecksilberchloridlösung und dann bis zum Entstehen einer deutlichen Trübung mit Kalilauge. Durch Filtration erhielt man eine Lösung, welche im Folgenden zur Darstellung der Salze gebraucht wurde.

Digitized by Google

Zwei Proben des bei 125° längere Zeit getrockneten Kalisalzes wurden durch langsames Abrauchen mit conc. Schwefelsäure untersucht und ergaben:

I. Angewendet 0,7649 Grm.; gefunden 0,2853 Grm. K_2SO_4 = 37,29 %.

II. Angewendet 0,5723 Grm.: gefunden 0,2164 Grm. K_2SO_4 = 37,81 %. Berechnet für $C_{18}H_{34}SO_4K_2$ = 38,16 %.

Da diese Zahlen, vielleicht wegen geringen Wassergehaltes, nicht gut stimmten, wurden von der Lösung eines neutralen Kalisalzes je 20 Ccm. abgemessen. In I wurde der Kaliumgehalt wie oben bestimmt und dabei 0,3642 Grm. K_2SO_4 gefunden. II wurde mit Soda zur Trockne gebracht, und durch Schmelzen mit Salpeter und Ausfällen mit Chlorbarium die Schwefelsäure bestimmt. Gefunden wurden 0,4825 Grm. $BaSO_4$. Wir bekommen dann $K_2 : SO_3 = \frac{0,3642}{174} : \frac{0,4825}{233}$ = 2093 : 2071, d. h. das Kalisalz hat wirklich die Zusammensetzung wie oben angegeben.

α-Stearinschwefelsaures Natrium.

Die Darstellung des Natriumsalzes geschieht, wie die des Kaliumsalzes. Auch bildet dasselbe eine Seife, welche aber im Gegensatz zur Kaliumverbindung nach einiger Zeit durch Ausscheidung sehr feiner Kryställchen trübe wird. Auch hier wurde das Verhältniss von Natrium zur Schwefelsäure aus einer Lösung bestimmt und dabei gefunden:

in I. 0,2563 Grm. Na_2SO_4; in II. 0,4180 Grm. $BaSO_4$, so dass $Na_2 : SO_3 = \frac{0,2563}{142} : \frac{0,4180}{233} = 1805 : 1794$,

d. h. es kommt dem Natriumsalz folgende Formel zu:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4Na}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COONa$$

und hat dasselbe auch dem Kaliumsalz ähnliche Eigenschaften.

α-Stearinschwefelsaures Ammonium.

Dasselbe bildet ebenfalls eine Seife mit ähnlichen Eigenschaften wie das Kalium- und Natriumsalz.

Es sei hervorgehoben, dass wegen einer beim Kochen der neutralen Lösung eintretenden Zersetzung unter Ammo-

Digitized by Google

niakabspaltung von einer Analyse abgesehen wurde, doch kommt ihm vermuthlich die Formel zu:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4(NH_4)}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COO(NH_4)$$

α-Stearinschwefelsaures Barium.

Versetzt man eine vollkommen neutrale Lösung eines Alkalisalzes mit Chlorbariumlösung, so erhält man einen pulvrigen, weissen Niederschlag, der beim Trocknen gelblich wird. Derselbe ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse des bei 125° getrockneten Pulvers, welches bei dieser Temperatur sich zusammenballt, ergab folgende Zahlen durch Abrauchen mit H_2SO_4:

Angewendet 0,8030 Grm. Gefunden 0,3595 Grm. $BaSO_4 = 44{,}7\%$.
Berechnet für $C_{15}H_{31}CH_2\underset{\displaystyle SO_4-Ba}{\overset{\displaystyle |}{C}}HCO_2$ 45,24 % $BaSO_4$,

so dass man es hier mit dem neutralen Bariumsalze zu thun hat.

Kocht man dieses einige Zeit mit verdünnter Essigsäure, so verwandelt es sich in eine zähe Masse, während die Essigsäure Barium aufgenommen hat. Das so erhaltene Salz war leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, unlöslich aber in Wasser. Da es beim Trocknen schon unter 100° zersetzt wird, so wurde eine beliebige, gut durch Kneten mit Wasser ausgewaschene Menge durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Bestimmen des Bariums und der Schwefelsäure untersucht. Es gaben 1,4736 Grm. erstens als nach dem Ansäuern der Schmelze unlösliches Bariumsulfat 0,3720 Grm. und zweitens als durch Chlorbarium fällbare Schwefelsäure 0,3792 Grm. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass man es hier mit einem sauren Salze zu thun hat, welchem, da Barium zu Schwefelsäure wie 1:2, die Formel zukommt:

$$\left[C_{15}H_{31} - CH_2 - \underset{\displaystyle SO_4-}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOH\right]_2 Ba.$$

Es geht wohl daraus hervor, dass die neutralen Salze auch eine doppelte Formel haben, da durch Essigsäure nur die Carboxylgruppe zurückgebildet wird, wie folgt:

Digitized by Google

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH(SO_4)-COO-Ba-OOC-CH(SO_4)-CH_2-C_{15}H_{31}$$

Alle Versuche basische Salze herzustellen schlugen fehl, sowohl in ammoniakalischer Lösung als durch Anwendung überschüssigen Bariumhydroxydes. Auch gelang mir die Darstellung eines löslichen Bariumsalzes in keiner Weise. Ob Ssabanejew, welcher ein solches erwähnt, darunter Lösungen von Doppelsalzen versteht, welche man erhält, indem man zu einer neutralen Alkalisalzlösung eine Bariumlösung so lange hinzufügt, als der anfangs entstehende Niederschlag sich noch wieder auflöst, konnte ich nicht entscheiden, ebensowenig wie es mir gelingen wollte, zwischen der Menge verbrauchter Bariumlösung und der Menge des angewendeten Alkalisalzes irgend ein festes Verhältniss festzustellen, so dass man hier wie auch bei ähnlichen Erscheinungen der Kupfersalze nicht von Doppelsalzen sprechen kann.

α-Stearinschwefelsaures Kupfer.

Fällt man eine Lösung des Mangnesiumsalzes, dessen Darstellung S. 75 beschrieben, nach dem Aufkochen und Abfiltriren der sich ausscheidenden basischen Salze mit Kupferacetat, so erhält man einen blassgrünen, pulvrigen Niederschlag, der sowohl beim Trocknen durch Wärme als auch unter dem Exsiccator in eine grüne, durchscheinende, hornähnliche Masse mit sehr verschiedenem Wassergehalte übergeht. Aus diesem Grunde wurde auch hier bei einer längere Zeit getrockneten Probe das Verhältniss zwischen Kupfer und Schwefelsäure festgestellt und zwar ebenfalls wie oben ausgeführt.

Angewendet 0,4570 Grm. Gefunden 0,1321 Grm. CuO und 0,1682 Grm. $BaSO_4$, so dass $Cu : SO_3 = \frac{0{,}1321}{79{,}5} : \frac{0{,}1682}{233} = 1{,}66 : 0{,}72$.

Man hat es hier also mit einem basischen Salze zu thun, dem vielleicht die Formel:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-CH(SO_4-Cu-OH)-COOCu-OH$$

Digitized by Google

zukommt, doch scheint es, als ob obiges Salz auch noch Spuren Kupferhydroxyd enthält, wodurch das Verhältniss 1:2 etwas verändert wird.

Fällt man aber eine neutrale Alkalilösung mit Kupfersulfat, so erhält man einen grünen, wasserhaltigen Syrup, der wie oben untersucht, folgende Zahlen ergab:

1,2415 Grm. gaben 0,2074 Grm. CuO und 0,5954 Grm. $BaSO_4$, d. h. $Cu : SO_3 = \frac{0{,}2074}{79{,}5} : \frac{0{,}5954}{233} = 2{,}608 : 2{,}55$.

Das untersuchte Salz ist ein neutrales, dem die folgende Formel zukommt:

$$C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4}{\underset{|}{CH}}-COO-Cu-COO-\underset{\displaystyle SO_4}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_{15}H_{31}$$

Durch Behandeln dieses Salzes mit wenig verdünnter Essigsäure löst es sich auf, wahrscheinlich unter Entstehen eines Salzes von der Formel:

$$\left[C_{15}H_{31}-CH_2\,\underset{\displaystyle SO_4}{CH}-COOH\right]_2 Cu.$$

Die Darstellung dieses Salzes in analysirbarer Form gelang mir nicht.

Es sei nun noch angeführt, dass das Silbersalz ein sehr gelatinöses, das Zinksalz ein gelbliches und das Eisensalz ein braunes Oel bilden.

α-Oxystearinsäure.

Man erhält dieselbe durch Zersetzung der α-Stearinschwefelsäure oder eines ihrer Salze durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren. In diesem Falle ist sie nie rein, sondern stets mit einem in Alkohol schwer löslichen Anhydrid gemischt, von dem man sie durch wiederholtes Umkrystallisiren befreien muss.

Leichter erhält man sie rein aus dem auf S. 73 erwähnten Gemisch von 50°—58° Schmelzpunkt, indem man dieses aus Aether krystallisiren lässt, und die erhaltenen Krystalle bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Es sei an dieser Stelle angeführt, dass die durch Zer-

Digitized by Google

setzung von Stearinschwefelsäure erhaltene Masse, obschon die angewendete Substanz kein Jod absorbirte, doch eine Jodzahl bis 42,1 im Maximum hatte. Auch erhielt ich feste, ölsäurefreie Fettsäuregemische von 71°—73° Schmelzpunkt, in welchen bei längerem Erhitzen auf 200° ebenfalls Oelsäure wiedergebildet wurde. Beide Thatsachen deuten darauf hin, dass in der ursprünglichen Stearinschwefelsäure neben grossen Mengen α-Verbindung sich auch kleine Mengen β-Stearinschwefelsäure vorfinden, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren in β-Oxystearinsäure, resp. in Oelsäure zerfallen. Die Reindarstellung der β-Verbindung gelang nicht.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltene α-Oxystearinsäure bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 81°—81,5°. Dieselben lösen sich in Alkohol und leicht in Aether.

Die Elementaranalyse[1]) ergab für 0,3303 Grm. Substanz 0,3573 Grm. H_2O = 0,0397 Grm. H = 12,019 % und 0,8710 Grm. CO_2 = 0,2375 Grm. C = 71,9 %.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:	Gefunden:
C = 72,0 %	71,9 %
H = 12,0 %	12,019 %.

Mit den Alkalien bildet die α-Oxystearinsäure harte Seifen und aus diesen wurden die folgenden Salze dargestellt.

α-Oxystearinsaures Calcium.

Aus einer neutralen Kaliumsalzlösung durch Fällen mit Chlorcalcium, Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisiren des erhaltenen weissen Pulvers in einem Extractionsapparat mit Alkohol wurden kleine Krystalle erhalten.

0,424 Grm. derselben gaben beim starken Glühen 0,0379 Grm. CaO = 8,93 %. Berechnet 8,77 % CaO für

$$[C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COO]_2Ca.$$

α-Oxystearinsaures Kupfer.

In ähnlicher Weise wie oben dargestellt, bildet dasselbe ein grünes Pulver, von dem 0,7453 Grm. nach dem Glühen

[1]) Herr Prof. Hoogewerf zu Delft hatte die Freundlichkeit, dieselbe auszuführen.

Digitized by Google

und Abrauchen mit etwas Salpetersäure 0,1003 Grm. CuO = 13,45% ergaben. Berechnet 12,01% für

$$[C_{15}H_{31} - CH_2 - CH(OH) - COO]_2Cu.$$

α-Oxystearinsaures Blei.

Bildet, wie oben dargestellt, ein weisses, zähes Pulver.

0,4274 Grm. desselben ergaben beim Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0,1621 Grm. $PbSO_4$ = 37,9%. Berechnet 37,64% für

$$[C_{15}H_{31} - CH - CH(OH) - COO]_2Pb.$$

Um nun zu zeigen, dass man es wirklich mit einer α-Verbindung zu thun hatte, wurden 50 Grm. reiner Oxystearinsäure in einem Trockenkasten ungefähr 4 Stunden auf 200° erhitzt. Die Krystalle waren in einen mit wenig feinen Kryställchen durchsetzten braunen Syrup verwandelt worden, dessen Säurezahl von 186,6 auf 71,3 gefallen war.

Durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol, besser aber durch genaues Neutralisiren der noch vorhandenen Säure und Ausschütteln der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung mit Petroleumäther, erhielt man eine zähe, braune Masse, welche neutral reagirte. Es war also ein Anhydrid entstanden und zwar dasselbe, welches auf S. 81 erwähnt wurde. Von einer Elementaranalyse wurde wegen Mangel eines Kennzeichens der Reinheit der syrupähnlichen Masse abgesehen.

Beim Stehen mit wässrigen Alkalien nimmt, wie es scheint, die braune Masse Wasser auf und geht in eine nun auch Salze bildende Säure über. Von diesen Salzlösungen wurde zu verschiedenen Zeiten ein Calciumsalz dargestellt, dessen Gehalt allmählich zunahm, ohne jedoch weder im Anfang noch nach mehreren Tagen genau auf eine einfache Formel zu passen.

Kocht man aber das Anhydrid mit Kalilauge längere Zeit, so lässt sich aus der Seifenlösung leicht eine Fettsäure von 79°—80° Schmelzpunkt abscheiden.

Aus diesen Thatsachen geht zur Genüge hervor, dass die untersuchte Oxystearinsäure eine α-Verbindung ist, welche unter Wasserabspaltung leicht in die Säure

Digitized by Google

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COOH$$
$$C_{15}H_{31}CH_2 - CH\,COO$$
$$OH$$

oder das Anhydrid:

$$C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - CO$$
$$O \quad O$$
$$OC - CH - CH_2 - C_{15}H_{31}$$

übergeht; dass unter geeigneten Verhältnissen auch wieder eine Wasseraufnahme stattfindet, haben wir auch gesehen.

Aus den Produkten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure gelang es mir nach Neutralisiren der Masse und Ausschütteln der alkoholischen Lösung mit Petroleumäther neben obigem zähem Anhydrid durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ein zweites festes Anhydrid in feinen, weissen Krystallblättchen von 47°—48° Schmelzpunkt darzustellen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol und Aether, in Alkalien nur beim Kochen.

Die Elementaranalyse[1]) der gut getrockneten Substanz ergab für 0,3086 Grm. 0,4342 Grm. H_2O = 0,04924 Grm. H = 12,1 % und 1,1180 Grm. CO_2 = 0,30491 Grm. C = 76,5 %.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$:	Gefunden:
C = 76,59 %	76,5 %
H = 12,05 %	12,1 %.

Obgleich diese Zahlen mit denen für Oelsäure genau übereinstimmen, so hat man es doch mit einer gesättigten Verbindung zu thun, denn die Jodzahl wurde gleich Null gefunden, und zwar in Anbetracht der neutralen Reaction und der Schwerlöslichkeit in Alkalien mit einem Anhydrid einer solchen. Wurde dieses Anhydrid mit Acetylchlorid zum Zwecke der Nachweisung noch etwa vorhandener Hydroxylgruppen längere Zeit erwärmt, so trat keine Salzsäureentwicklung ein, und schon nach zweimaligem Waschen der Reactionsprodukte mit Wasser zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von 47°—48° wie vorher, d. h. die Verbin-

[1]) Herr Prof. Hoogewerf zu Delft hatte die Freundlichkeit, dieselbe auszuführen.

Digitized by Google

dung war ein inneres Anhydrid und es kommt ihr folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{29} - CH - CH_2 - CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; O \text{———————} CO \end{array}$$

Um diese noch mehr zu unterstützen, wurden aus einer durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kalilauge in der Siedehitze erhaltenen Lösung durch Fällen mit einer Calciumlösung, resp. einer Bleilösung folgende Salze dargestellt.

γ-Oxystearinsaures Calcium.

Durch Umkrystallisiren des durch Fällung erhaltenen Produktes aus kochendem Alkohol in einem Extractionsapparat wurden feine Krystalle erhalten.

0,8243 Grm. dieser Substanz ergaben beim starken Glühen 0,0742 Grm. = 9,00% CaO. — Berechn. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca$ = 8,77% CaO.

γ-Oxystearinsaures Blei.

Dasselbe bildete, wie oben umkrystallirt, gelbliche Flocken.

Durch Abrauchen mit conc. Schwefelsäure ergaben 0,7462 Grm. 0,2852 Grm. = 38,22% $PbSO_4$. Ber. für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Pb$ = 37,64% $PbSO_4$.

Aus der Analyse der Salze ergiebt sich, dass das Anhydrid sich unter Wasseraufnahme in Alkalien zu oxystearinsauren Salzen auflöst.

Zersetzt man solche Auflösungen, resp. solche Salze durch Säuren, so scheidet sich nicht, wie man vermuthen sollte, die Säure als solche ab, sondern man erhält sofort das ursprüngliche Anhydrid, weshalb man nothgedrungen obige Salze als γ-Verbindungen und das Anhydrid als Lacton der γ-Oxystearinsäure auffassen muss. Ueber die Entstehung desselben kann bisher noch nichts Näheres mitgetheilt werden.

Schwieriger, wenn nicht gar unmöglich, war die Reindarstellung derjenigen Produkte, welche durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Trioleïnglyceride entstanden. Aus einem in bekannter Weise hergestelltem Gemische von einem Molekül Triglycerid mit drei Molekülen conc. Schwefelsäure wurde, wie auf S. 68 angegeben, eine von überschüssiger Schwefelsäure freie ätherische Lösung der entstandenen

Digitized by Google

Produkte hergestellt und nun versucht, durch Ausschütteln mit Wasser denselben eine wasserlösliche Verbindung zu entziehen, ähnlich wie bei der Oelsäure angegeben. War das Gemisch frisch bereitet, so erhielt man eine Emulsion, welche sich bei tagelangem Stehen nicht schied, sondern durchsichtig, gallertähnlich blieb. Benutzte man hingegen Gemische, welche längere Zeit gestanden hatten, so erfolgte sehr bald eine Trennung und zwar, wie auch Liechti und Suida angaben, um so schneller, je öfter man diese Operation wiederholt. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die neutralen Stearinschwefelsäureglycerinverbindungen mit Wasser nur eine Gallerte bilden, während die sauren, durch Wasser und verdünnte Säuren aus den neutralen entstehend, sich leicht in Wasser auflösen.

Die Reindarstellung eines neutralen Esters gelang nicht, da die durch Abdampfen einer ätherischen Lösung erhaltenen zähen Oele stets verschiedene Mengen Jod absorbirten, so dass man annehmen musste, dass in denselben noch 28%—38% Trioleïnglycerid war.

Die durch Ausschütteln einer ätherischen Lösung mit Wasser erhaltene gelbe, schäumende Flüssigkeit wurde mit Glaubersalz im Ueberschuss versetzt, wodurch sich ein mit wenig Aether gemischtes gelbliches Oel abschied, welches stark sauer, löslich in Wasser, Alkohol und Aether war. Verwendet man Chlornatrium zur Abscheidung, so erhält man immer natriumhaltige Oele, da diese Säure, wie es scheint, Salzsäure daraus frei macht.

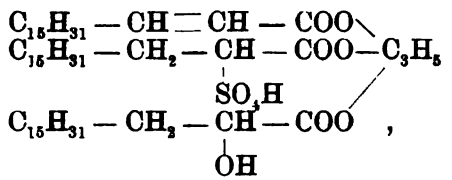
Von dem erhaltenen gelblichen Oel wurden, nachdem es getrocknet, zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl folgende Mengen abgewogen:

1. 1,2180 Grm.; dieselben gebrauchten zur Neutralisation in der Kälte 66,7 Mgrm. und zur Zersetzung mit kochendem alkoholischem Kali 209,4 Mgrm.

2. 1,921 Grm.; dafür waren erforderlich 101,2 Mgrm., resp. 333,2 Mgrm.

Aus diesem berechnen sich die Säurezahlen zu 54,8 Mrgm. bis 52,6 Mgrm. KOH, die Verseifungszahlen aber zu 171,9 Mgrm. bis 173,9 Mgrm. KOH. Berechnet man nun diese Werthe für eine Verbindung von der Formel:

Digitized by Google

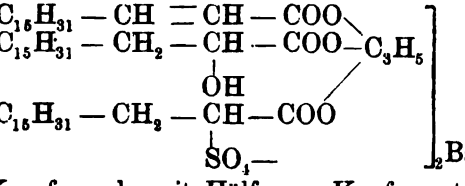


so ergeben sich die Zahlen 56 Mgrm., resp. 168 Mgrm. KOH, welche Zahlen mit den gefundenen annähernd übereinstimmen. Die Abweichungen, welche vermuthlich von Spuren Wasser und Triglycerid herrühren, machen jedoch die Existenz obiger Verbindung nicht unwahrscheinlich, so dass die Annahme eines Gemisches (vergl. S. 73) hinfällig wird. Dass diese einbasische Säure auch essigsaure Salze zersetzt, und dass man so selbige darstellen kann, wird kaum anzuführen sein.

Das Bariumsalz wurde dargestellt durch Fällen einer genau neutralisirten Chlorbariumlösung mit einer ebensolchen Säurelösung. Da dasselbe ein sehr zähes Oel bildet, welches sehr schwer in gut trockner Form darzustellen ist, so wurde in einer durch wiederholtes Umrühren mit Wasser gut ausgewaschenen Portion das Verhältniss von Barium zu Schwefel bestimmt und zwar durch Schmelzen mit Salpeter und Soda.

1,4237 Grm. gaben nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltriren 0,1501 Grm. $BaSO_4$, während die Lösung, durch Chlorbarium ausgefällt, noch 0,1517 Grm. $BaSO_4$ ergab.

Auf ein Atom Barium kommen also zwei Atome Schwefel. Berücksichtigt man nun, dass dieses Salz auch Jod absorbirte (die erhaltenen Zahlen stimmten nicht sehr gut, vielleicht wegen der Unlöslichkeit des Salzes in Alkohol), so kann man demselben die folgende Formel zuschreiben:



Das Kupfersalz mit Hülfe von Kupferacetat wie das Bariumsalz dargestellt, bildet ein grünes Oel.

Auch hier wurde bei der Analyse wie beim Bariumsalz verfahren:

Digitized by Google

1,179 Grm. gaben 0,0847 Grm. CuO und 0,2332 Grm. $BaSO_4$.
Daraus berechnet sich $Cu : S = \frac{0,0847}{79,5} : \frac{0,2332}{233} = 1,06 : 1,00$.

Das Kupfersalz auch dieser Säure bildet, ähnlich dem der *α*-Stearinschwefelsäure, basische Salze, deren Formel die folgende ist:

$$
\begin{array}{l}
C_{15}H_{31}-CH=CH-COO\diagdown \\
C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COO\diagup C_3H_5 \\
C_{15}H_{31}-CH_2-\underset{\displaystyle SO_4CuOH.}{\underset{|}{CH}}-COO
\end{array}
$$

Dass diese Salze durch Kochen mit Kalilauge wie Glycerinäther in Glycerin und die Kalisalze von Oelsäure, *α*-Oxystearinsäure und *α*-Stearinschwefelsäure gespalten werden, ist leicht zu verstehen. Fügt man nun zur Abscheidung der Säuren verdünnte Schwefelsäure zu einer Lösung obigen Salzgemisches und schliesslich noch Glaubersalz, so scheidet sich ein öliges Produkt ab, welches bei ungefähr 50°—54° seinen Schmelzpunkt hat.

Dasselbe löst sich fast vollkommen in Wasser, jedoch bei längerem Stehen und namentlich beim Abkühlen scheiden sich feine, weisse Kryställchen ab. Wurden diese durch eine Luftpumpe auf einem Kaltwassertrichter abfiltrirt und, ohne dieselben auszuwaschen, auf dem Wasserbade geschmolzen, so erhielt man eine Masse von 54°—58° Schmelzpunkt und eine sehr verschiedener Säurezahl. Dasselbe Produkt wurde in kleinerer Menge aus den Produkten der Oelsäure (vergl. S. 62) erhalten.

Die erhaltene Masse war schwefelhaltig und löste sich leicht in verdünntem Alkohol. Durch fractionirtes Fällen einer heissen alkoholischen Lösung durch Wasser wurden nach einander Fractionen weisser Kryställchen erhalten, welche folgende Resultate bei der Untersuchung ergaben:

I. 46°—48° Schmelzpunkt; durch die Jodzahl 23,8 % Oelsäure.
II. 43°—44° und 30,8 % Oelsäure.
III. 36°—38° und 37,2 % Oelsäure, während die Mutterlauge eine Lösung von Stearinschwefelsäure bildete.

Es erklärt sich die Abscheidung dieser Krystalle fol-

Digitized by Google

gendermassen. In dem durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen Säuregemisch wird aus der neben der Oelsäure darin vorhandenen α-Oxstearinsäure und α-Stearinschwefelsäure sich wahrscheinlich und namentlich bei höherer Temperatur ein neutraler Distearinschwefelsäureester von der Formel:

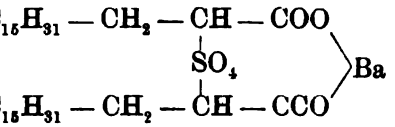
$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad SO_4 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_{15}H_{31} - CH_2 - CH - COOH \end{array}$$

bilden, welcher sich bei Abkühlung der wässrigen Lösung, wenn diese nicht zu lange mit Wasser gestanden hat, gemengt mit α-Oxystearinsäure und Oelsäure abscheidet, da auch für diese das Lösungsvermögen der α-Stearinschwefelsäure mit der Temperatur abnimmt. Dass Gemenge dieser Verbindungen beim Stehen mit Wasser, resp. verdünntem Alkohol sich in α-Stearinschwefelsäure und α-Oxystearinsäure zersetzen, und dass sich die letztere mit wechselnden Mengen Oelsäure durch Fällen mit Wasser daraus abscheidet, ist begreiflich.

Alle Versuche, um den neutralen Distearinschwefelsäureester aus den ihn enthaltenden Gemischen rein darzustellen, missglückten. Annähernd rein, aber noch gemischt mit α-Stearinschwefelsäure erhält man ihn, indem man von der Unlöslichkeit desselben in Petroleumäther Gebrauch macht, und zwar in der folgenden Weise. Das Gemisch von α-Oxystearinsäure, α-Stearinschwefelsäure und Oelsäure wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis etwa noch suspendirtes Wasser sich vollkommen abgeschieden hatte, und dann warm in Petroleumäther eingetragen; anfangs bildet sich damit eine gelbliche, trübe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit sich in eine helle, ölsäure- und oxystearinsäurehaltige und eine zähe, gelbe, die Distearinschwefelsäure bildende Schicht trennt. Die letztere wurde einige Zeit zur Vertreibung des Petroleumäthers auf dem Wasserbade erwärmt und bildete dann ein bei 20°—21° erstarrendes und bei 23°—24° schmelzendes Oel. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, in den ersten beiden nicht ohne Zersetzung.

Digitized by Google

Ich versuchte nun, durch Neutralisation mit wässriger und alkoholischer Kalilauge und Fällen der erhaltenen Kaliumsalzlösung mit Chlorbarium zunächst das Bariumsalz darzustellen. Ich erhielt dasselbe, aber beim Abrauchen einer gut getrockneten Probe mit conc. Schwefelsäure gaben 1,9035 Grm. Substanz 0,782 Grm. $BaSO_4 = 41{,}08\,\%$ $BaSO_4$. Diese, wie auch andere stets zu hoch gefundenen Zahlen — die für die Formel berechnete:



sollte $31{,}5\,\%$ $BaSO_4$ ergeben — beweisen deutlich, dass sich die Säure beim Auflösen in Wasser oder beim Neutralisiren sehr leicht zersetzt. Aehnliche Zahlen erhielt ich auch bei der Untersuchung andrer Salze, welche meist klebrig-pulvrige Niederschläge bilden, aber kein besonderes Interesse darboten.

Dass auch diese Salze, resp. deren Säure beim Kochen mit Säuren in der Hauptsache α-Oxystearinsäure geben, ist selbstverständlich, so dass wir die Vermehrung der festen Fettsäuren durch Schwefelsäure sowohl bei ihrer Einwirkung auf Oelsäure als auch auf Triglyceride der Entstehung dieser Verbindung zuschreiben müssen; und alle diejenigen Mittel, wie niedere Temperatur, viel Schwefelsäure und gut trockne Oelsäure, resp. Fette, welche die Entstehung der α-Stearinschwefelsäure, resp. die des neutralen Distearinschwefelsäureesters begünstigen, bewirken also auch eine Mehrerzeugung fester Fettsäure, wie solche bei der Verseifung der Fette durch Kalk mit oder ohne Autoclaven nie zu erreichen ist.

Zum Schluss sei es mir gestattet, an dieser Stelle dem Hrn. Dr. H. Yssel de Schepper für die mir während meiner Arbeit gütigst gewährte Unterstützung und Hrn. Prof. Dr. Hoogewerf zu Delft für den mir freundschaftlichst geleisteten Dienst meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Gouda, im November 1887.

Digitized by Google

Untersuchungen über Schlagwetter;

von

Br. Franke.

Ueber Schlagwetter ist wohl zu keiner Zeit so viel geschrieben worden als in den letzten Jahren. Neuerdings hat sich der Staat in lebhafter Weise dieser Sache angenommen und kostspielige Versuche vornehmen lassen, durch welche aber nach Urtheilen der Fachmänner die Frage über die Entstehung der Schlagwetter ihrer Auflösung um keinen Schritt näher gerückt worden ist. Man glaubt nun gefunden zu haben, dass der Kohlenstaub, gemischt mit $3\%-5\%$ Methan enthaltender Luft, die Schlagwetter herbeiführe. Auf diese Weise ist der Kohlenstaub zum Sündenbock der Wetterexplosionen geworden. — Ich werde die Frage in der folgenden Abhandlung sehr eingehend beleuchten.

In der neuesten Zeit ist noch zum Ueberfluss die Vermuthung aufgeworfen worden, dass Mond- und Sonnennähe (kritische Tage) die Bildung der Schlagwetter in den Bergwerken herbeiführe.

Um die Ursache der Entstehung der Schlagwetter und deren Explosionen aufzuklären, hielt ich es vor allen Dingen für nothwendig, dass innerhalb eines gewissen Zeitabschnittes regelmässig Beobachtungen, Temperaturmessungen, Analysen der Grubengase, Barometermessungen längere Zeit in ein und derselben Grube ausgeführt würden. Ich habe diese beschwerliche Arbeit ausgeführt, und dass ich sie ausführen konnte, habe ich Hrn. Bergdirector Scheibner in Lugau zu danken, welcher mir sowohl die gütige Erlaubniss ertheilte, die vorstehende Untersuchung in den von ihm geleiteten Veteranen- und Hoffnungsschachte des Lugauer Steinkohlenbau-Vereins auszuführen, sowie mir mit seinen reichen, langjährigen Erfahrungen jeder Zeit rathend zur Seite stand. Ich benutze daher diese Gelegenheit, Hrn. Bergdirector Scheibner für diese Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Schon seit vielen Jahrzehnten haben sich viele der namhaftesten Chemiker mit der Ergründung der Entstehung der Schlagwetter beschäftigt, ohne jedoch diese Frage aufzuklären. Ohne Zweifel wäre ihnen dasselbe gelungen, hätten sie längere Zeit Beobachtungen und Gasanalysen regelmässig in einer Grube ausgeführt, so aber nahmen sie häufig blos eine Gasprobe an einem beliebigen Ort der Grube. An diese einzige Analyse eines Grubengases knüpften sie dann die weitgehendsten Schlüsse. Es darf deshalb nicht Wunder nehmen, dass diese Schlüsse mit den Thatsachen oft im Widerspruche stehen. Es gehen ferner die Meinungen der Bergingenieure, denen allerdings eine grosse Menge von Thatsachen über die Schlagwetter bekannt ist, ohne dass sie jedoch deren Zusammensetzung kennen, über die Entstehung derselben weit auseinander.

Gegenwärtig herrscht wohl allgemein die Annahme, dass das Sumpfgas in den Steinkohlenflötzen fertig gebildet vorkommt. Die Meinungen, in welchem Aggregat-Zustande das Grubengas in den Kohlenflötzen vorkommt, sind bei den Bergingenieuren noch getheilt. Ein Theil derselben nimmt an, dass das Gas in den Poren der Kohlen stark comprimirt enthalten ist, während die Anderen behaupten, dass das Methan in tropfbar flüssigem Zustande in den Kohlen enthalten sei; die letztere Ansicht wird von dem belgischen Bergingenieur Arnould, der sich mit dem Studium der Schlagwetter eingehend befasst hat, vertreten. Diese Annahme ist einfach hinfällig, da sie mit den Eigenschaften des Methans nicht im Einklange steht, denn dasselbe ist, wie bekannt, bei einer Temperatur von 20^0-25^0, wie sie die Steinkohlen in den Gruben besitzen, durch keinen auch noch so starken Druck condensirbar. Ausserdem ist neben dem Sumpfgas noch Stickstoff in den Steinkohlen enthalten. Es müsste dann auch der Stickstoff im tropfbar flüssigen Aggregat-Zustande in den Kohlen enthalten sein, was wohl Niemand glauben wird. Es kommt daher bei der Untersuchung über die Entstehung der Schlagwetter nur die Annahme, dass das Methan in den Poren der Steinkohlen als Gas enthalten ist, in Frage. Allerdings wird der Druck, unter

Digitized by Google

dem das Gas steht, ein ganz beträchtlicher sein müssen, was dadurch leicht seine Bestätigung findet, dass der Druck, der auf den Steinkohlenflötzen lastet, wie sich beim Abbau derselben zeigt, ein ganz bedeutender ist.

Es fragt sich nun, wie die Bildung grösserer Schlagwettermengen in den Gruben zu Stande kommt. Ehe ich jedoch zur Beantwortung dieser Frage schreite, will ich erst kurz den Apparat nebst seiner Behandlung beschreiben, welcher zur Ausführung der Grubengas-Analysen diente.

Der Apparat.

Vor allen Dingen kam es mir darauf an, einen Apparat zu construiren, der sich durch möglichste Einfachheit auszeichnet, und mit dem man bequem Grubengasanalysen in kurzer Zeit genau ausführen kann.

Die Grubenluft enthält ausser Sauerstoff und Stickstoff noch Methan und Kohlensäure; ausserdem soll sie nach Analysen verschiedener Chemiker noch Wasserstoff enthalten. Es war mir unmöglich, in der von mir analysirten Grubenluft die geringste Menge des leicht bestimmbaren Wasserstoffs nachzuweisen. Ausser den vorerwähnten Gasen kommen in der Grubenluft noch äusserst kleine Mengen schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd bisweilen vor. Das Kohlenoxyd und die schweflige Säure entstehen, wie bekannt, durch Grubenbrände und sind daher nur zufällige Bestandtheile der Grubenluft, haben also mit den Gasen, die beim Abbau der Kohlenflötze aus denselben entweichen, nichts zu schaffen. Oefters soll, nach Angaben einiger Chemiker, auch etwas Schwefelwasserstoff in der Grubenluft enthalten sein, der jedenfalls aus dem Einfach-Schwefeleisen kommt, welches beim Verbrennen des FeS_2 entsteht. Kommt nun dieses so entstandene Einfach-Schwefeleisen mit Wasser und Luft in Berührung, so zerfällt es in Eisenoxyduloxyd und Schwefelwasserstoff.[1])

[1]) Dieser chemische Process findet in gleicher Weise beim Ablöschen der aus dem Ofen gezogenen glühenden Coakes statt, die auch Einfach-Schwefeleisen enthalten, das beim Löschen mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Eisenoxyduloxyd zerfällt.

Digitized by Google

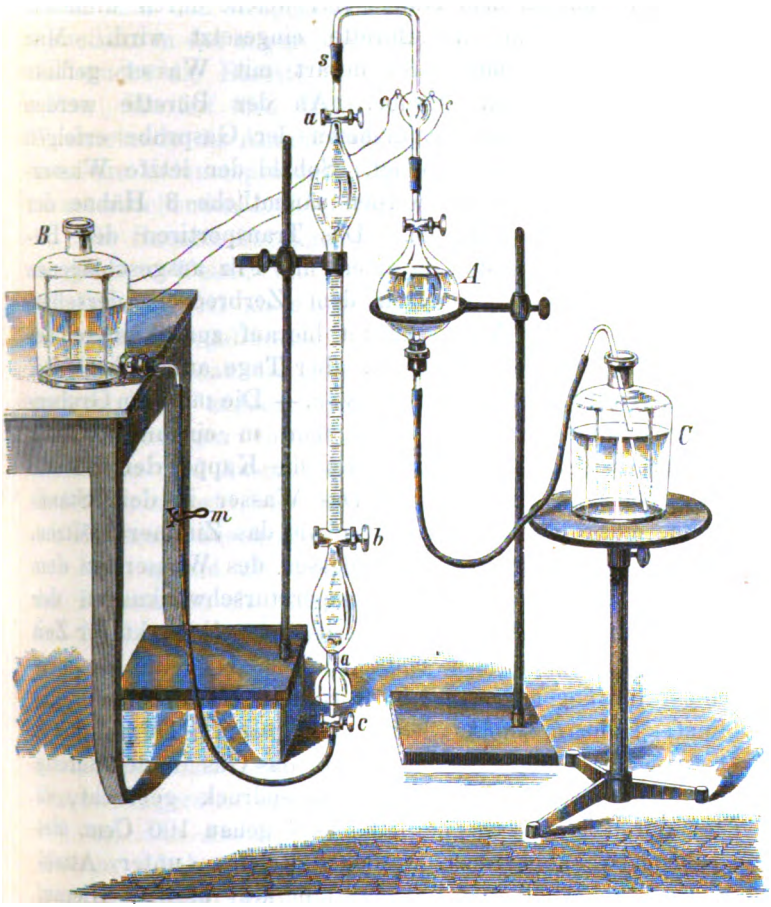
Die Grubenluft besteht, wie schon angeführt, aus CO_2, O, CH_4 und Stickstoff, welche vier Gase bei der Ausführung der Grubengas-Analysen in Betracht kommen, wovon die ersten drei direct bestimmt werden, während der Stickstoff indirect ermittelt wird.

Der Hauptbestandtheil des Apparates, der zur Ausführung der Grubengasanalyse dient, ist meine Gasbürette, die schon ausführlich beschrieben worden ist.[1]) Mit dieser Bürette kann man schnell und bequem die Volumenprocente Kohlensäure und Sauerstoff, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten sind, durch Absorption mittelst Kalilauge, resp. mit Alkali und Pyrogallussäure vornehmen. Das Sumpfgas, welches in der Grubenluft noch enthalten ist, wird nun auf folgende Weise bestimmt: Man mischt die nach der Sauerstoffbestimmung zurückgebliebenen Gase mit einem abgemessenen Luft- oder Sauerstoffquantum. Dieses Gemisch leitet man dann mehrmals durch eine Verbrennungsröhre, in der sich ein feines Platinband findet, welches durch zwei Bunsen-Elemente vorher in Weissgluth versetzt wird. Durch dieses mehrmalige Ueberleiten des Gases über das glühende Platinband werden selbst die geringsten Mengen von Methan, welche das zu analysirende Gas enthält, vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Auf die Construction dieser in nebenstehender Figur dargestellten Verbrennungsröhren habe ich einen grossen Werth gelegt. Das in denselben befindliche Platinband muss eine ganz bestimmte Form besitzen, um ein möglichst schnelles und vollständiges Verbrennen des Sumpfgases zu erzielen. Die Anwendung dieser Verbrennungsröhren bei der Sumpfgasbestimmung hat vor ähnlichen anderen folgende Vortheile: Die kleinen Platinbänder können schon durch eine schwache Batterie in Weissgluth versetzt werden, zweitens kann man in kurzer Zeit durch mehrmaliges Ueberleiten der Gase über dieses glühende Platinband eine vollständige Verbrennung des in den Gasen enthaltenen Methans bewirken und drittens kann man in jedem beliebigen Gasquantum die Bestimmung des Methans vornehmen.

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 259.

Digitized by Google

Die Birne *A*, die oben durch einen Hahn abgeschlossen werden kann, ist nur ein Gasreservoir, welches zum Aufnehmen der aus der Bürette durch das Verbrennungsrohr geleiteten Gase dient. Die Druckflasche *B* mit Tubulus ist



durch einen Gummischlauch mit der Bürette verbunden. In der einfachen Flasche *C* steht ein umgebogenes Glasrohr, welches mit der Birne durch einen Gummischlauch in der durch die Zeichnung verdeutlichten Weise verbunden ist.

Digitized by Google

a. Entnehmen der Gasprobe. — Die Bürette wird zunächst über Tage mit Wasser gefüllt, was in der Weise geschieht, dass man den Hahn *b* öffnet und *a* schliesst. Man füllt dann durch den Kappentrichter die Bürette vollständig mit Wasser und schiebt nachher in die Bürette die Kappe mit offenem Hahne ein, welche durch drehende Bewegung fest in die Bürette eingesetzt wird. Man nimmt nun zwei oder drei derart mit Wasser gefüllte Büretten mit in die Grube. An der Bürette werden an dem Orte, wo das Entnehmen der Gasprobe erfolgen soll, alle drei Hähne geöffnet. Sobald der letzte Wassertropfen ausgeflossen ist, werden sämmtliche 3 Hähne der Bürette sofort geschlossen. Das Transportiren der Bürette erfolgt am besten in einem mit Filz ausgeschlagenen hölzernen Futteral, wodurch dem Zerbrechen derselben vorgebeugt wird. Man schreitet hierauf zur Analyse des Gases, die am zweckmässigsten über Tage ausgeführt wird.

b. Ausführung der Analyse. — Die mit dem Grubengas angefüllten Büretten stellt man in ein mit Wasser gefülltes Standgefäss derart, dass die Kappe der Bürette nach oben zu stehen kommt. Das Wasser in dem Standgefässe muss dieselbe Temperatur wie das Zimmer besitzen, was man durch längeres Stehenlassen des Wassers in dem Zimmer erreicht, falls die Temperaturschwankungen der Zimmerluft keine erheblich grossen sind. Nach kurzer Zeit hat das in der Bürette eingeschlossene Gas die Zimmertemperatur angenommen. Es wird nun Hahn *c* und *b* geöffnet, Hahn *b* sofort wieder geschlossen. Durch dieses Oeffnen der Hähne *b* und *c* hat man das Gas in der Bürette unter den herrschenden Atmosphärendruck gebracht, so dass durch Schliessen des Hahnes *b* genau 100 Ccm. des Grubengases abbegrenzt werden, welches unter Atmosphärendruck steht und Zimmertemperatur besitzt. Hierauf wird die Kappe herabgenommen und der Reagensraum mit Kalilauge angefüllt, sodann wird die Kappe mit offenem Hahne eingeschoben, der dann geschlossen wird. Der Reagensbehälter darf nicht die kleinsten Luftbläschen enthalten. Man öffnet nun Hahn *b*, damit die Kali-

Digitized by Google

lauge nach dem Messraume fliessen kann, schüttelt gut durch, stellt die Bürette in senkrechte Lage und wartet kurze Zeit, bis die Kalilauge den Reagensbehälter vollständig angefüllt hat. Nun wird Hahn *b* geschlossen, die Kappe mit offenem Hahne herabgezogen, und die Kalilauge ausgegossen. Man wäscht nun den Reagensbehälter mit Wasser gut aus, füllt ihn sodann in der angegebenen Weise vollständig mit Wasser und taucht die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäss. Hierauf wird Hahn *b* geöffnet, und bei gleichem Wasserstande die Anzahl Cubikcentimeter abgelesen, welche direct die Volumenprocente Kohlensäure angeben, die in der zu untersuchenden Luft enthalten waren.

Die Sauerstoffbestimmung der Grubenluft erfolgt nun in gleicher Weise, wie die Bestimmung der Kohlensäure, nur dient hierbei als Absorptionsmittel eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure. Hierbei ist jedoch noch zu erwähnen, dass man die geringen Mengen Pyrogallussäure, die noch an den Wandungen des Messraumes der Bürette haften, durch Einbringen von Wasser in den Messraum entfernt. Dieses Ein- und Ausbringen des Waschwassers erfolgt genau in der Weise, wie dies schon ausführlich bei der Einbringung der Kalilauge beschrieben worden ist.

Man spannt die Bürette in einen Bürettenhalter. In der Bürette ist ein Gas enthalten, welches aus Stickstoff und Methan besteht. Es wird nun Hahn *c* und *b* und *a* geöffnet; man lässt dann das Wasser bis zum Nullpunkt der Bürette ausfliessen. Sobald dies geschehen ist, wird schnell Hahn *b* und *a* geschlossen. Auf diese Weise sind wieder genau 100 Ccm. Gas von gewöhnlichem Luftdruck und der Zimmertemperatur eingeschlossen. Aus der Differenz von 100 und der Anzahl Cubikcentimeter des Stickstoffs und Methans erhält man das eingetretene Luftquantum. Steht reiner Sauerstoff zur Verfügung, so wendet man besser selbigen anstatt der Luft an, wodurch man ein schnelleres Verbrennen des Sumpfgases bewirken kann.

Hierauf füllt man die Birne *A* und das mit dieser durch einen Gummischlauch verbundene Verbrennungsrohr vollständig mit Wasser, was einfach durch Heben der mit

Digitized by Google

Wasser gefüllten Flasche *C* geschieht. Sobald das Wasser bei *s* aus dem Verbrennungsrohre ausfliesst, schiebt man das schon auf der Verbrennungsröhre sitzende Verbindungsrohrstück über die Spitze der Bürette. Es wird sodann der Quetschhahn *m* geöffnet, worauf der mit Wasser gefüllte Gummischlauch über die Kappenspitze geschoben wird. Es werden dann sämmtliche Hähne des Apparates geöffnet, wodurch das Wasser aus der Verbrennungsröhre gedrängt wird. Sobald dies geschehen ist, wird der Hahn des Behälters *A* geschlossen und die Leitungsdrähte der Batterie mit den Platinösen der Verbrennungsröhre verbunden, wodurch das Platinband in Weissgluth versetzt wird. Durch Oeffnen desselben Hahnes wird das Gas aus der Bürette durch das nachdrängende Wasser über das glühende Platinband in die Birne *A* getrieben. Ist das Wasser in der Bürette bis zum Hahne *a* gestiegen, so ist derselbe zu schliessen. Durch Tiefstellen der Flasche *B* und durch Oeffnen des Hahnes *a* wird das Gas wieder in die Bürette zurückbefördert. Erreicht das Wasser in der Birne den Hahn, so ist derselbe zu schliessen, worauf dann die Flasche *B* hochgestellt und der Hahn geöffnet wird. Auf diese Weise leitet man das Gas einige Male über das glühende Platinband. Durch Schliessen des Hahnes *a* und Gleichstellung des in der Druckflasche und in der Bürette befindlichen Wassers kann man sich leicht überzeugen, dass bei weiterem Ueberleiten des Gases über den glühenden Platindraht keine Volumenabnahme mehr stattfindet, also alles Sumpfgas auch wirklich verbrannt ist. Es ist dabei selbstverständlich darauf zu achten, dass auch eine genügende Menge Sauerstoff in dem Gasgemische zum Verbrennen des Sumpfgases vorhanden ist. Verbrennt man das Sumpfgas mit einem grossen Ueberschusse von Sauerstoff, so ist nach 4—6 maligem Ueberleiten des Gases über das glühende Platinband die Verbrennung desselben bewirkt. Nachdem man sich überzeugt hat, dass bei weiterem Ueberleiten des Gases über das Verbrennungsband keine Volumenabnahme mehr stattfindet, so schaltet man die Leitungsdrähte aus und wartet eine Minute, damit die Verbrennungsröhre sich abkühlt. Durch Heben

Digitized by Google

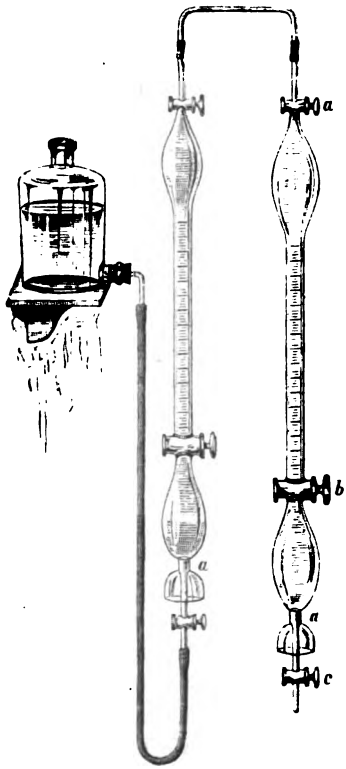
der Flasche *C* verdrängt man die Luft aus dem Verbrennungsrohre nach der Bürette, worauf dann die Hähne *a* und *b* geschlossen werden. Durch Absaugen entfernt man das Wasser möglichst vollständig aus dem Messraume. Nun wird aus dem Gasgemisch durch Kalilauge alle Kohlensäure entfernt. Nach dem Entfernen der Kalilauge aus der Bürette füllt man den Reagensraum mit Wasser und schiebt dann die Kappe mit offenem Hahne in die Bürette ein. Es wird dann die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäss getaucht, worauf man Hahn *b* öffnet. Bei gleichem Wasserstande liest man die betreffende Anzahl Cubikcentimeter ab, die durch 3 zu dividiren sind, um die Volumenprocente Methan zu erhalten, welche in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren.

Vor der Kohlensäureabsorption eine Ablesung des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs zu machen, ist vollständig zwecklos, denn es werden stets beträchtliche Mengen Kohlensäure vom Wasser absorbirt. Man findet daher, dass stets mehr Sauerstoff verbraucht ist, als dem absorbirten Kohlensäurequantum entspricht. Daher wurde von dieser Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs abgesehen, andernfalls man als Sperrflüssigkeit Quecksilber benutzen müsste. Das Sperrwasser, welches man benutzt, muss natürlich, um kleine Fehler zu vermeiden, ein schon mit Luft gesättigtes Wasser sein. In dem zurückgebliebenen Gase kann man noch eine Sauerstoffbestimmung zur Controle vornehmen. Da man die Anzahl Volumenprocente des Sauerstoffs, welche das Gas vor der Verbrennung enthält, kennt, so erhält man durch die nachträgliche Sauerstoffbestimmung die Menge des durch die Verbrennung des Methans verbrauchten Sauerstoffs, der dann auf die ihm entsprechende Menge Methans leicht umgerechnet werden kann.

Ist die Menge des in einem Gasgemisch enthaltenen Methans grösser als $2\,\%$, und steht kein reiner Sauerstoff zur Verfügung, so kann man sich wie folgt leicht helfen: Man führt dann das Gas, welches man nach der Sauerstoffbestimmung erhält, und welches, wie schon bemerkt, aus Stick-

Digitized by Google

stoff und Grubengas besteht, in eine zweite Bürette über, deren Messraum 200 Ccm. enthält. Diese Ueberführung geschieht in der Weise, dass man die beiden Büretten, wovon die grössere vollständig mit Wasser gefüllt sein muss, durch eine Capillare, wie nebenstehende Figur zeigt, verbindet. Es wird dann der mit Wasser gefüllte Gummischlauch der Druckflasche über die Kappenspitze der kleinen Bürette geschoben. Durch Oeffnen sämmtlicher Hähne fliesst das Wasser aus der grossen Bürette aus, während die Luft aus der kleinen in die grosse Bürette gedrängt wird. Nachdem dies vollständig geschehen ist, zieht man den Verbindungsgummischlauch von der kleinen Bürette ab und lässt das Wasser bis zum Nullpunkt der grossen Bürette ausfliessen, worauf dann Hahn *a* geschlossen wird. Mit dem in der grossen Bürette enthaltenen Gasquantum verfährt man behufs der Methanbestimmung in gleicher Weise, wie dies ausführlich schon vorher beschrieben worden ist.



Zur Untersuchung von Grubenluft, die nur Zehntel-Volumenprocente Kohlensäure und Methan enthält, benutze ich eine Bürette, deren Messraum 500 Ccm. Inhalt hat. Dieselbe besitzt eine feine Theilscala, die gestattet, 0,05 Ccm. noch abzulesen. Diese Theilscala geht nur bis 25 Ccm. Die Kohlensäure- und Methanbestimmung geschieht mit einer solchen Bürette in der schon oben beschriebenen Weise. Durch diese Vergrösserung des Messraumes der Bürette ist

Digitized by Google

man in der Lage, die Kohlensäure-Methan-Bestimmung bis auf $^1/_{100}$ % genau vorzunehmen; denn eine Volumenabnahme nach der Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge von 0,05 Ccm. entspricht 0,01 Volumenprocenten Kohlensäure und eine gleiche Volumenabnahme bei der Methanbestimmung entspricht 0,0033 Volumenprocenten Methan, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren. Diese Vergrösserung des Messraumes der Bürette bringt alle jene complicirten Messvorrichtungen, die man nöthig hat, falls man kleine Mengen Methan und Kohlensäure in 100 Ccm. bestimmen will, in Wegfall. Bei der Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure und Methan in einem Gase ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass das Wasser im Standgefäss- und in den Druckflaschen, sowie die Reagensflüssigkeiten die gleiche Temperatur wie die Zimmerluft besitzen, welche sich während der Ausführung der Analyse nicht ändern darf.

(Schluss folgt.)

Einige Bemerkungen über Enzyme;

von

O. Loew.

Da das Capitel von den „Enzymen“ oder ungeformten Fermenten zu den schwierigeren zählt, ist es begreiflich, dass über manche dieser Körper noch widersprechende Ansichten herrschen. Dass sie stickstoffhaltig sind, wird zwar von Niemandem mehr bezweifelt, der sich eingehender damit beschäftigt hat; auch das dürfte wohl kaum mehr in Frage kommen, dass sie zu den Eiweisskörpern in gewisser Beziehung stehen — doch darüber sind noch die Meinungen getheilt, ob alle Enzyme auch die Zusammensetzung der Eiweiskörper zeigen. Für das Papaïn (Papayotin) und die Pancreasfermente ist es zwar unzweifelhaft, dass sie sowohl in den Hauptreactionen wie auch in Zusammensetzung

Digitized by Google

mit den Eiweisskörpern übereinstimmen[1]), jedoch für Emulsin und Invertin sind zu niedere Kohlenstoff- und Stickstoffwerthe gefunden worden. Offenbar waren aber die analysirten Produkte noch mit Körpern dextrinähnlicher Natur verunreinigt.[2])

Nun hat C. J. Lintner die Diastase aus Gerstenmalz rein darzustellen versucht und bei seinen Analysen Zahlen erhalten, welche nahe übereinstimmen mit den für Emulsin und Invertin erhaltenen, weshalb ich darauf hingewiesen habe, dass er sich mit Unrecht auf solche Uebereinstimmung stützt.[3])

Da Wurtz bei seiner bewunderungswürdigen Arbeit über das Enzym der Carica Papaya — die letzte Arbeit dieses Forschers — ebenfalls für sein Produkt zwischen 46% und 50% Kohlenstoff, aber bei schliesslicher Reinigung mittelst Bleiessig ein reines sehr wirksames Produkt mit 52% C erhielt (also eine Zahl, wie sie viele Eiweisskörper geben), so habe ich diesen Weg auch für die Isolirung der Pancreasfermente eingeschlagen und konnte bestätigen, dass man so zu einem vorzüglich wirksamen Präparat mit Reactionen und Zusammensetzung der Eiweisskörper gelange.[4])

Dieses Verfahren hatte ich ebenfalls behufs Darstellung reiner Malzdiastase versucht und auch ein Präparat von sehr hoher Wirksamkeit erhalten, welches zugleich die wichtigsten Eiweissreactionen gab, aber dennoch nicht rein war, weshalb auch die Analyse unterblieb.[5]) Schon damals, also vier Jahre vor C. J. Lintner war ich zum Schlusse gekommen, dass speciell für Malzdiastase das Verfahren von Wurtz kein völlig reines Präparat liefere, wegen Anwesenheit dextrinartiger Körper. Das, was ich C. J. Lintner bestritten habe,

---

[1]) Nach Chapoteaot (Compt. rend. 94, 1722 u. 95, 140) ist dieses auch beim Pepsin der Fall.

[2]) Siehe hierüber auch meine Bemerkungen in Pflüg. Arch. 27, 208.

[3]) Ber. 20, 58.

[4]) Pflüg. Arch. 27, 209.

[5]) In meiner citirten Abhandlung heisst es S. 206: Reiner als nach dem Zulkowsky'schen Verfahren, wenn auch nicht frei von Dextrin, erhielt ich die Diastase auf folgende Weise; etc.

Digitized by Google

ist, dass die Diastase durch Bleiessig eine „tiefer greifende" Veränderung[1]) erfahre[2]), die beim Arbeiten mit diesen so leicht veränderlichen Stoffen ganz besonders gebotene Vorsicht vorausgesetzt.

Sollte sich nun doch herausstellen, dass das von C. Lintner analysirte Präparat kein Gemenge sondern ein reiner Körper ist, so würde zu folgern sein, dass die thierische Diastase nicht identisch mit der vegetabilischen ist; dort liegt ein Eiweisskörper an sich vor, hier läge ein mit einer andern Substanz gepaarter Eiweisskörper vor.[3])

Höchst interessant ist die Frage nach dem Wesen der Wirksamkeit der Enzyme und nach der Art der Veränderung, welche diese Substanzen beim „Tödten" erleiden. Hier hat offenbar die Ansicht, dass in den Fermenten sehr labile Atomgruppirungen vorhanden sind, welche durch Säuren, Alkalien, Erwärmen auf 80° und andere Einflüsse leicht Umlagerung erleiden, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich und meine Vermuthung, es möchte sich um sich beeinflussende Amido- und Aldehydgruppen in den Enzymen handeln, schien mir der Prüfung werth zu sein. Da mit ammoniakalischer Silberlösung keine Reduction erhalten wird, so vermuthete ich, es möchten die Aldehydgruppen in schwieriger reagirender, polymerisirter Form — HC<O/O>CH — vorhanden sein, und demgemäss wäre auch nur eine langsame Wirkung des Hydroxylamins zu erwarten, welche sich in einer Aufhebung der fermentativen Wirkung äussern müsste.

Die Versuche haben nun ergeben, dass 0,1 Grm. Diastase (käufliches, sehr wirksames, aber noch dextrinhaltiges Pro-

[1]) Diese tiefgreifende Veränderung wird wohl darin bestehen, dass ein Theil des Fermentes mit dem Bleiniederschlag niedergerissen wird, wie ich ebenfalls früher fand (a. a. O. S. 208).

[2]) Dies. Journ. [2] **34**, 388.

[3]) Die von C. J. Lintner erhaltenen Zahlen würden nahezu auf einen mit einem Kohlehydrat gepaarten Eiweisskörper stimmen. Aehnliche gepaarte Eiweisskörper kennen wir z. B. in den Nucleïnen und dem von Drechsel entdeckten interessanten Jecorin, das in seinem Molekül Eiweiss, Glycose, Phosphorsäure und Stearinsäure zu vereinigen scheint.

Digitized by Google

dukt) durch 0,15 Grm. freies Hydroxylamin bei 24 Stunden langem Stehen[1]) in verdünnter Lösung in der That ganz unwirksam gemacht wird. Diesen Effect hatten indess auch die äquivalenten Mengen von Natron und Ammoniak. Wird die Menge der Diastase auf das zehnfache vermehrt bei gleichbleibenden Mengen von Hydroxylamin, so wird die saccharificirende Kraft der Diastase noch nicht aufgehoben, während die äquivalente Menge Aetznatron auch hier noch tödtend wirkt.

Auch salpetrige Säure wurde auf ihre fermentzerstörende Wirkung geprüft und in der That eine solche bei der Diastase constatirt, welche bei 40° schon durch relativ geringe Mengen jener Säure unwirksam gemacht wird. Freilich ist gerade Diastase gegen Säuren überhaupt sehr empfindlich, und es wäre Pepsin für vergleichende Versuche mit Säuren ein geeigneteres Object.

Viel auffallender als die Wirkungen des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure sind jedoch die Wirkungen des Formaldehyds, was mir in der That für die Betheiligung von Amidogruppen an jenem Bewegungszustand in den Enzymen zu sprechen scheint.[2]) Pepsin und Diastase büssen ihre Wirksamkeit völlig ein, wenn sie einen Tag lang mit etwas Formaldehyd in Berührung bleiben (1 Grm. Rohferment, 10 Grm. Wasser und 5 Ccm. einer 15procentigen Formaldehydlösung). Andere Fermente (Rohprodukte: Emulsin, Papayotin, Trypsin) geben bald, wie manche andere Eiweissstoffe, Niederschläge mit Formaldehyd, welche sehr schwer in Alkalien und Säuren löslich sind. Es wäre sehr wünschenswerth, die Enzyme in der angedeuteten Richtung weiter zu studiren; ich selbst bin durch Arbeiten anderer Art für jetzt daran verhindert.

Pflanzenphysiol. Institut in München, Januar 1888.

[1]) Kurzer Contact reicht zum Tödten nicht hin, wie auch Versuche an Diastase und anderen Fermenten lehrten. Bei Prüfung auf Zucker ist das Hydroxylamin vorher völlig zu entfernen, da es ebenfalls Fehling's Lösung reducirt.

[2]) Es mag hier Erwähnung finden, dass Formaldehyd mit Harnstoff und Sulfoharnstoff sehr schwer lösliche Verbindungen liefert, wenn die Mischung mit etwas Salzsäure erwärmt wird.

Digitized by Google

Ueber die Reaction zwischen Gold und Chlor. Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4;

von

Julius Thomsen.

Vor etwa 12 Jahren habe ich meine Untersuchungen über das Verhalten des Goldes gegen Chlor mitgetheilt und die Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 beschrieben.[1]) Ich zeigte, dass Gold und Chlor sich bei etwas erhöhter Temperatur leicht und glatt zu Au_2Cl_4 verbinden, und dass dem Produkte stets eine geringe Menge $AuCl_3$ in krystallinischen Flittern beigemischt ist. Da die Verbindung so äusserst leicht darstellbar ist, und da ich selbst 500—600 Grm. derselben dargestellt habe, so sollte wohl die Existenz dieser Verbindung als völlig constatirt zu betrachten sein.

Demungeachtet haben vor Kurzem die Herren G. Krüss und F. W. Schmidt[2]) die Existenz der Verbindung Au_2Cl_4 verworfen, weil es ihnen nicht geglückt ist, dieselbe darzustellen. Die von denselben mitgetheilten Versuche sind aber für diesen Zweck, wie wir gleich sehen werden, als völlig unbrauchbar anzusehen. Ein jeder wird sich mit der grössten Leichtigkeit selbst davon überzeugen können; man verfahre nur folgendermassen.

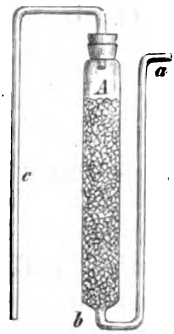
Eine Goldchloridlösung wird durch schweflige Säure gefällt, das gefällte Metall ausgewaschen und scharf getrocknet, wodurch es zu einer schwammigen Masse zusammenbackt. Man bringe alsdann dasselbe in ein vorher gewogenes Rohr *A* von der beistehenden Form und bestimme das Gewicht des Goldes. Man verbinde das engere Rohr *a* mit einem Chlorentwicklungsapparat, der einen raschen Strom trocknes Chlor giebt, und erwärme das weitere Rohr am unteren Ende bei *b*, bis die Reaction ein-

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 337 ff.

[2]) Ber. **20**, S. 549 ff.

Digitized by Google

geleitet ist. Alsdann stecke man den ganzen Absorptionsapparat in ein Becherglas, und umhülle denselben mit Baumwolle oder Glaswolle, um ihn gegen zu starke Abkühlung zu schützen. Die Reactionswärme wird völlig ausreichen, um den Inhalt des Rohres auf der für die Reaction nöthigen Temperatur zu erhalten, und man hat weiter nichts am Apparate zu ändern. Die Absorption ist anfangs so vollständig, dass die Sperrflüssigkeit, in welche das Rohr *c* eingetaucht ist, nur einige Luftblasen hindurchlässt. Wenn man mit einem Chlorstrom, der etwa einen halben Liter Chlor in der Minute giebt, und mit Quantitäten von 50—70 Grm. Gold arbeitet, so wird die Reaction nach etwa einer halben Stunde vollendet sein, was leicht am Leitungsrohr *c* nach Unterbrechung des Chlorstromes beobachtet wird. Alsdann verdränge man das nicht absorbirte Chlor und wäge das Rohr mit dem Produkt. Man wird dann finden, dass das absorbirte Gewicht Chlor stets um ein Geringes mehr als 2 Atome Chlor auf 1 Atom Gold ausmacht; das Produkt bildet eine homogene Masse, nur mit Flittern von krystallisirtem $AuCl_3$ durchzogen.



Drei quantitative Bestimmungen des Produktes habe ich durchgeführt; die erste ist die schon vor 12 Jahren (a. a. O. S. 338) mitgetheilte, die beiden letzten geben die Zusammensetzung zweier kürzlich dargestellter Produkte:

						Atomverhältnisse:
67,85	Grm.	Gold	absorbirten	25,65	Grm. Chlor,	1 : 2,09
52,25	„	„	„	20,03	„ „	1 : 2,12
52,14	„	„	„	19,26	„ „	1 : 2,05

Nach diesen Resultaten darf es wohl ganz zweifellos sein, dass das Produkt der Reaction von gasförmigem Chlor auf Gold die Zusammensetzung Au_2Cl_4 besitzt, indem der geringe Ueberschuss an Chlor der gleichzeitig gebildeten geringen Menge $AuCl_3$ zuzuschreiben ist.

Zu ganz abweichenden Resultaten gelangen die oben ge-

Digitized by Google

nannten Forscher. In 6 Versuchen, die Verbindung Au_2Cl_4 darzustellen, finden sie (a. a. O. S. 2639), dass die absorbirte Chlormenge auf 1 Atom Gold nur bezugsweise

0,51, 0,56, 0,63, 0,71, 1,26 und 1,48 Atome Chlor

ausmachte, während ich stets über 2 Atome finde. Sie schliessen daraus, dass das Reactionsprodukt keine constante Zusammensetzung hat, und schreiben S. 2640, Absatz 2ff.: „Dass Thomsen bei der Analyse derartiger Reactionsprodukte trotzdem Werthe erhielt, welche mit den für Auroaurichlorid berechneten ziemlich gut übereinstimmen, ist allerdings auffallend. Es kann dieses vielleicht nur dadurch Erklärung finden, dass Thomsen der Reactionsmasse adhärirendes Chlor, welch' Letzteres in der That energisch zurückgehalten wird, nicht vollständig entzogen."

Diese Worte bedürfen fast keines Commentars. Die Erklärung ihrer abweichenden Resultate ist einfach, dass die Versuche der Herren Krüss und Schmidt zur Darstellung der Verbindung völlig misslungen sind, und die Ursache dieses Mislingens ist leicht nachzuweisen.

Die Reaction zwischen Gold und Chlor erfordert eine etwas erhöhte Temperatur. Bei einer die Reactionstemperatur etwas übersteigenden Temperatur wird aber das gebildete Produkt, Au_2Cl_4, wieder zersetzt, indem sich Au_2Cl_2 und, resp. metallisches Gold bildet.

Wenn man mit einem schwachen Chlorstrom arbeitet und den Reactionsapparat nicht gegen Abkühlung schützt, erlischt die Reaction bald, weil die Reactionswärme alsdann nicht die Abkühlung zu compensiren vermag. Durch äussere Erwärmung versucht man dann die Reaction wieder hervorzurufen, zersetzt aber dabei schon gebildetes Au_2Cl_4. In diesem Falle erhält man, wie Hr. Krüss angiebt[1]), „fast ausschliesslich Auroaurichlorid; es ist dieses mit geringen Mengen von krystallisirtem, rothbraunen Aurichlorid, sowie mit etwas zeisiggrünem Aurochlorid verunreinigt." Die Bildung von Aurochlorid findet aber niemals direct statt; dasselbe ist stets ein durch äussere Erwärmung entstandenes

[1]) Ber. 20, 207.

Digitized by Google

Zersetzungsprodukt. Wenn man aber mit einem starken Chlorstrom arbeitet und den Zersetzungsapparat gegen Abkühlung schützt, wird keine künstliche Erwärmung nothwendig, und die Reactionstemperatur überschreitet selbstverständlich niemals die Zersetzungstemperatur des sich bildenden Au_2Cl_4.

Das Misslingen der Versuche der Herren Krüss und Schmidt ist eine Folge ihrer unzweckmässigen Arbeitsmethode und kann in keiner Weise die Existenz und leichte Darstellungsweise der völlig constatirten Verbindung Au_2Cl_4 beeinträchtigen. Auf den übrigen Theil ihrer Arbeit näher einzugehen, erscheint mir überflüssig.

Universitätslaborator. zu Kopenhagen, Decemb. 1887.

Ueber die Produkte der Einwirkung von Chloraluminium auf Acetylchlorid;

von

G. Gustavson.

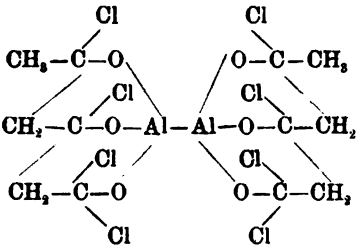
Im Octoberhefte der „Annales de chimie et de physique" dieses Jahres ist eine sehr ausgedehnte Arbeit von Combes erschienen, welche im Laboratorium des Hrn. Friedel ausgeführt und „Nouvelle réaction du chlorure d'aluminium. Synthèses dans la série grasse," betitelt ist.

Nach Combes wirken 6 Moleküle Acetylchlorid auf ein Molekül Al_2Cl_6 unter Entweichung von 4 Molekül HCl und Bildung der Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$. Hr. Combes glaubt, dass die Entstehungsweise und Reactionen dieser Verbindung die Feststellung nur zweier Constitutionsformeln gestatten. Eine dieser Formeln ist:

$$(CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CCl_2O)_2Al_2Cl_4$$

und die andere:

Digitized by Google



Es ist aber noch eine dritte Constitutionsformel für diese Verbindung möglich: $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CCl_2OAlCl_2$, resp. diese verdoppelt.

Herr Combes hat die oben erwähnte Verbindung mit Alkohol zersetzt und auf diese Weise einen Körper $C_8H_{12}O_4$ erhalten, welchem er folgende Constitution zuschreibt:

$$(CH_3.CO.CH_2.CO\,CH_2.COOC_2H_5.$$

Letztere ist aber nicht richtig. Die Constitution dieses Esters ist: $(CH_3.CO)_2CH.COOC_2H_5$. Hr. Combes hat die Arbeiten von Elion[1]) und James[2]) ganz ausser Acht gelassen. Diese Forscher haben aber früher einen Ester $C_7H_{12}O_4$, nämlich den Diacetyloessigäther erhalten. Es war unentbehrlich, diese Verbindungen unter sich zu vergleichen.

Ich habe diese Vergleichung ausgeführt. Der nach James dargestellte Ester (durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigäther) gab mir beim Schütteln mit concentrirter wässriger Lösung von essigsaurem Aluminium das Salz $(C_8H_{11}O_4)_6Al_2$, welches in allen Eigenschaften identisch war (Schmelzpunkt 129°) mit dem Aluminiumsalz, welches Combes beschrieben hat. Nur die Farbe des Salzes war blasgelb. Man muss aber bemerken, dass die rothe Farbe des von Combes erhaltenen Salzes von Eisenchlorid abhängt, welches dem Aluminiumchlorid fast immer

[1]) Rec. trav. chim. 2, 33 u. 202; 3, 248. JB. 1883, S. 1080; 1884, S. 1124. Beilstein's Handb. der organ. Chem. 2. Aufl., S. 611.

[2]) Ann. Chem. 226, 202.

Digitized by Google

beigemengt ist. Das Eisenchlorid färbt aber den Ester $C_8H_{12}O_4$ sehr intensiv dunkelroth. Ich habe auch den Ester $C_8H_{12}O_4$ nach Combes dargestellt und aus demselben das Kupfersalz erhalten, $(C_8H_{11}O_4)_2Cu + 2H_2O$, welches James aus Diacetyloessigäther dargestellt hat, und welches sehr charakteristisch für diesen Ester ist. 3 Grm. des nach Combes dargestellten Esters gaben mir nach dem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupfer 2,75 Grm. des ganz reinen Kupfersalzes von himmelblauer Farbe.

0,3215 Grm. Salz, welches an der Luft getrocknet war, verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,026 Grm. Wasser, d. h. 8,08% Krystallwasser.

0,256 Grm. wasserfreies Salz liessen beim Glühen an der Luft 0,050 Grm. CuO zurück, d. h. 15,59% Cu. $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$ enthält 15,65% Cu.

Es folgt hieraus für die Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$ folgende Constitutionsformel $\left((CH_3 . CO)_2CH . CCl_2OAlCl_2\right)_2$. Wahrscheinlich ist diese Verbindung ein Additionsprodukt des Acetylchlorids zu dem Körper $(C_4H_4O_2AlCl_3)_2$, welcher früher von Winogradoff dargestellt worden ist, und dem die folgende Constitutionsformel zukommt:

$$CH_3—CO—CH=CClOAlCl_2.$$

Versuche über die Beziehungen der von Combes erhaltenen Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$ zu dem von Winogradoff dargestellten Körper $C_4H_4O_2AlCl_3$ sind im Gange.

Moskau, Landwirthschaftl. Academie zu Petrowskojé Rasumowskojé, Januar 1888.

Digitized by Google

Ueber Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde;

von

P. Hautefeuille und J. Margottet.[1])

Wie früher gezeigt[2]) scheidet sich aus einer Lösung von Kieselsäure in Phosphorsäure nach mehrtägigem Erhitzen derselben auf 125° eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung: $SiO_2 . P_2O_5 + 2H_2O$ ab. Die wasserfreie Verbindung $(SiO_2)_2P_2O_5$ bildet sich durch stärkeres Erhitzen jener Lösung; sie wurde, je nach der Temperatur, bei der sie abgeschieden wird, in vier verschiedenen Formen erhalten.

Aehnlich zusammengesetzte Verbindungen entstehen aus Phosphorsäurehydrat und Eisen-, resp. Aluminiumoxyd, von welchen letzteren 15, resp. 8 Thle. durch 100 Thle. des ersteren (bei 100°) in Lösung gebracht werden.

$(Fe_2O_3)_2 . P_2O_5 . 6H_2O$. — Die Verbindung scheidet sich nach 2—3stündigem Erwärmen einer Lösung der beiden Componenten auf 100° in gut ausgebildeten, schwach rosa gefärbten Krystallen (rhombischen Tafeln) ab; mit Wasser zusammengebracht, zersetzen sie sich.

Die entsprechend zusammengesetzte und dargestellte Aluminiumverbindung: $(Al_2O_3)_2P_2O_5 . 6H_2O$ bildet farblose, prismatische Krystalle. Den Wassergehalt beider Salze bestimmt man durch Glühen mit Kalk; zur Ermittelung der Base und der Säure schliesst man dieselben mittelst Soda auf.

Wasserärmere Verbindungen: $(Fe_2O_3)_2(P_2O_5)_3 + 4H_2O$, resp. $(Al_2O_3)_2(P_2O_5)_3 + 4H_2O$ entstehen durch rasches Erhitzen jener Lösungen auf 150°—200°. Sie unterscheiden sich von obigen durch ihre Krystallgestalt: die Eisenverbindung bildet rechtwinkelige, perlmutterglänzende Blättchen, das Thonerdesalz lange Nadeln. Beide werden vom Wasser sowie Alkohol nicht verändert.

[1]) Auszug aus Compt. rend. **106**, 135.

[2]) Das. **99**, 789; **104**, 3.

Digitized by Google

Wasserfreie Salze von der Zusammensetzung:[1])

$(Fe_2O_3)_2(P_2O_5)_3$, resp. $(Al_2O_3)_2(P_2O_5)_3$

werden durch Erhitzen der Lösungen von den Oxyden in Phosphorsäure auf Temperaturen von über 200° erzeugt und scheiden sich, je nach dem Grade des Erhitzens, in verschiedenen Formen ab: das Eisensalz, zwischen 200° und 250° gebildet, krystalllisirt in orthorhombischen, kurzen Prismen. Oberhalb 250° bis zur beginnenden Rothgluth abgeschieden, bildet dasselbe triklinische Krystalle. Bei noch höherer Temperatur endlich krystallisirt es in langen, klinorhombischen Prismen. Diese polymorphen Verbindungen werden von Wasser nicht angegriffen.

Die analogen Aluminiumsalze erscheinen in anderen Formen, als obige Körper. Oberhalb 200° krystallisirt die Verbindung: $(Al_2O_3)_2(P_2O_5)_3$ in regulären Tetraëdern (mit gekrümmten Kanten), oberhalb 250° gehen die Tetraëder in reguläre Octaëder (mit Würfelflächen) über, und bei Rothgluth erhält man dieselbe in Würfeln.

---

[1]) Rationell werden diese Salze als pyrophosphorsaure Verbindungen zu betrachten sein; man kann sie von 3 Molekülen Pyrophosphorsäure ableiten, deren 12 Wasserstoffatome durch 4 At. Eisen, resp. Aluminium vertreten sind: $\left[O\left\{\begin{matrix}POO_2\\POO_2\end{matrix}\right.\right]_3 Fe_4'''$. E. v. M.

Digitized by Google

Untersuchungen über Schlagwetter;

von

Br. Franke.

(Schluss.)[1])

Ueber das Vorkommen der Schlagwetter.

Untersucht man die Gase des ausziehenden Wetterstromes auf ihren Kohlensäure- und Methangehalt, so findet man, dass die Mengen dieser Gase äusserst klein sind. Der Gehalt derselben in dem ausziehenden Wetterstrome wechselt Tag für Tag. Man gelangt daher bei der Ausführung von Analysen zu der Einsicht, dass die Bestimmungen des Gehalts an Kohlensäure und Methan in dem ausziehenden Wetterstrome wegen ihrer Kleinheit sowohl als ihrer wechselnden Mengen keinen sicheren Schluss auf die Zusammensetzung der aus den Kohlenflötzen entwickelten Gase zulassen. Es folgt daraus, dass man seine Beobachtungen an dem Ort, wo der Abbau der Kohlen stattfindet, auszuführen hat. Ich wurde nun von Seiten der Bergverwaltung auf zwei solcher Orte aufmerksam gemacht, an welchen sich kleine Mengen Methan mit der Sicherheitslampe nachweisen liessen. Hier also war das Arbeitsfeld meiner Thätigkeit. Bei der näheren Besichtigung jener Orte ergab sich, dass dieselben in sogenannter „steigender Strecke“ lagen, deren Ventilation durch Handmühlen bewerkstelligt wurde. Vor Ort selbst hörte man ein kreischendes Geräusch, welches die Bergleute mit „Krebsen“ zu bezeichnen pflegen. Bei näherer Betrachtung des im Abbau befindlichen Kohlenflötzes bemerkt man, dass in den Poren der Kohlen kleine Wassermengen eingeschlossen sind. Wahrscheinlich müssen die aus der Steinkohle entweichenden Gase, die unter grossem Drucke stehen, jene kleinen Wasserbehälter passiren, wodurch jenes kreischende Geräusch erzeugt wird. Dass das Gas, welches

[1]) Vergl. S. 91—101 dieses Bandes.

Digitized by Google

aus den Kohlen entweicht, unter starkem Druck steht, bemerkt man daran, dass fortwährend kleine Kohlenstücke vom Flötz unter starkem Knall abgesprengt werden. Vor einem solchen Orte, wo man jenes kreischende Geräusch hört, ist die Luft mit Wasserdämpfen geschwängert. Es herrscht daselbst eine unangenehme Treibhaustemperatur. Die Ventilation wurde 15 Minuten lang unterbrochen. Der Methangehalt der Luft nahm während dieser Zeit nicht merklich zu, was man leicht durch die Sicherheitslampe erkennen konnte, jedoch traten sehr bald Athmungsbeschwerden ein. Es geht wohl aus diesen Beobachtungen hervor, dass die grosse Menge Gas, die fortwährend unter jenem kreischenden Geräusch aus der Kohle entweicht, zu ihrem kleinsten Theile aus Methan bestehen konnte. Kohlenstaub war vor dem Ort, wo die Kohle abgebaut wurde, nicht vorhanden, was auch begreiflich ist; denn eine Staubbildung aus diesen durchnässten Kohlen ist ja unmöglich. Der Wassergehalt der Kohlen war hier so gross, dass sich in dieser Strecke Lachen gebildet hatten, was Niemand verwundern darf, da die Wasserbehälter in den Kohlen oft Faustgrösse erreichen.

Es wurde nun vor diesem Orte eine Gasprobe genommen und zwar der Art, dass die Spitze der mit Wasser gefüllten Bürette 20 Cm. von der Decke und vom abzubauenden Kohlenflötze entfernt war.

Die Temperatur vor diesem Orte betrug 27°. Barometerstand an diesem Tage (14. September) war 729 Mm.

Die Analyse dieser Grubenluft ergab folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 0{,}7\,\% \\ O &= 18{,}4\,\text{„} \\ N &= 79{,}2\,\text{„} \\ CH_4 &= 1{,}7\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00 \end{aligned}$$

Man sieht aus dieser Analyse, dass die Gase, welche aus den Kohlen entweichen, ausser kleinen Mengen Methan noch hauptsächlich aus Stickstoff und Kohlensäure bestehen, welche auch jene Athmungsbeschwerden bei unterbrochener Ventilation hervorrufen. Betrachtet man nun den Sauerstoff, der in

Digitized by Google

dem zu untersuchenden Gase enthalten ist, alleinig aus der zugeführten Luft herrührend, eine Annahme, deren Richtigkeit später durch Schwaden-Analysen bewiesen wird, so kann man die Menge des Stickstoffes berechnen, die in dem Gase, welches aus den Kohlenflötzen entweicht, enthalten ist, wodurch man auch gleichzeitig die vollständige procentische Zusammensetzung des Gases selbst kennen lernt. Diese Berechnung des Gases aus den Kohlen ergiebt folgendes Resultat:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,4 %		
		N = 69,2 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,70 „	= 13,7 %	
		CO_2 = 0,7 „	= 5,6 „	
		N = 10,0 „	= 80,7 „	
				100,00 %

Bezüglich der Kohlensäurebestimmung ist noch zu erwähnen, dass die gefundene Menge Kohlensäure gegenüber dem aus den Kohlen entweichenden Gase zu klein ausfallen wird, da die Gasprobe an der Decke der Strecke genommen worden ist; an diesem Orte wird die Kohlensäuremenge bedeutend kleiner sein als am Boden der Strecke, denn es fällt die Kohlensäure nach ihrem Entweichen aus den Kohlen zum Theil zu Boden, während das leichte Methan und der Stickstoff an der Decke bleiben.

Am 15. September wurde in gleicher Weise Gas an demselben Orte genommen. Die Spitze der Bürette war von der Decke und dem Kohlenflötze wieder 20 Cm. entfernt. Die Temperatur der Luft vor dem Orte betrug 27°. Der Barometerstand war über Tage 733 Mm.

Die Analyse des Gases ergab folgendes Resultat:

CO_2 =	1,40 %
O =	18,30 „
N =	78,65 „
CH_4 =	1,65 „
	100,00 %

Berechnet man wieder den Sauerstoff, welcher in dem zu untersuchenden Gase enthalten ist, auf atm. Luft, und bringt man den in dieser berechneten Luftmenge enthaltenen Stick-

Digitized by Google

stoff vom Gesammt-Stickstoff in Abrechnung, so erhält man folgende Zusammensetzung des aus den Kohlen entwichenen Gases:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,3 %		
		N = 68,8 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,65 „	= 12,8 %	
		CO_2 = 1,40 „	= 10,8 „	
		N = 9,85 „	= 76,4 „	
			100,00 %	

Diese Luft zeigt also beinahe eine gleiche Zusammensetzung wie die am vorhergehenden Tage untersuchte Grubenluft, in welcher jedoch eine verhältnissmässig kleinere Kohlensäuremenge enthalten war, als in der letztentnommenen Gasprobe. Der Grund dieser Kohlensäureschwankungen der Grubenluft ist vorher schon angegeben.

Am 16. September wurde eine Probe Grubenluft an selbigem Orte unter gleichen Umständen genommen. Temperatur der Grubenluft betrug 27°, der Barometerstand war an diesem Tage 734 Mm.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung der Grubenluft:

CO_2 =	0,75 %
O =	18,85 „
CH_4 =	1,60 „
N =	78,80 „
	100,00 %

Durch Umrechnung der Zahlen in obiger Weise ergiebt sich Folgendes:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,85 %		
		N = 70,90 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,60 „	= 15,60 %	
		CO_2 = 0,75 „	= 7,30 „	
		N = 7,9 „	= 77,10 „	
			100,00 %	

Die Zusammensetzung dieses Gases, welches aus den Kohlen entweicht, zeigt also wieder eine ähnliche Zusammensetzung, wie die schon vorher untersuchten Gase.

Am 17. September wurde wiederum eine Gasprobe an demselben Orte unter gleichen Umständen entnommen. Die

Digitized by Google

Temperatur der Luft vor dem Orte betrug 27°. Der Barometerstand war an diesem Tage 734 Mm.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 1{,}15\,\% \\ O &= 18{,}45\,\text{„} \\ N &= 78{,}70\,\text{„} \\ CH_4 &= 1{,}70\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Die Umrechnung dieser Zahlen (s. oben) ergiebt folgende Werthe:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,45 %		
		N = 69,40 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,70 „	= 13,90 %	
		CO_2 = 1,15 „	= 9,50 „	
		N = 9,30 „	= 76,60 „	
			100,00 %	

Die Zusammensetzung der Gase aus den Kohlen ist also an diesem Tage eine ähnliche wie an den vorhergehenden Tagen.

Am 19. September wurde am selbigen Orte unter gleichen Umständen eine Gasprobe genommen. Temperatur der Grubenluft an dem Orte 27°, Barometerstand 733,5 Mm.

Die Analyse des Gases ergab folgende Zusammensetzung der Grubenluft:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 1{,}05\,\% \\ O &= 18{,}45\,\text{„} \\ CH_4 &= 1{,}60\,\text{„} \\ N &= 78{,}90\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Aus der Umrechnung (s. oben) folgen die nachstehenden Werthe:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 18,45 %		
		N = 69,40 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 1,60 „	= 13,10 %	
		CO_2 = 1,05 „	= 8,70 „	
		N = 9,50 „	= 78,20 „	
			100,00 %	

Die Zusammensetzung des Gases aus den Kohlen ist in diesem Falle ähnlich der an den vorhergehenden Tagen ermittelten.

Digitized by Google

Am 20. September wurde wieder eine Gasprobe an demselben Orte unter gleichen Umständen entnommen, jedoch wurde bei dieser Probenahme die Ventilation anstatt 15 25 Min. lang ausgesetzt.

Die Temperatur der Luft vor dem Ort betrug 28°. Der Barometerstand war an diesem Tage 730 Mm.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 1{,}15\,\% \\ O &= 17{,}65\,\text{„} \\ CH_4 &= 2{,}20\,\text{„} \\ N &= 79{,}00\,\text{„} \\ &\overline{100{,}00\,\%} \end{aligned}$$

Nach der bekannten Umrechnung ergeben sich folgende Zusammensetzungsverhältnisse:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 17,65 %	
		N = 66,40 „	
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 2,20 „	= 13,80 %
		CO_2 = 1,15 „	= 7,2 „
		N = 12,60 „	= 79,0 „
			100,00 %

Die Zusammensetzung dieses Gases aus den Kohlen ist also auch wieder an diesem Tage eine ähnliche wie an den früheren Tagen.

Wie man aus diesen Analysen ersehen kann, zeigt das Gas, welches in den Kohlen des Hoffnungsschachtes eingeschlossen ist, immer eine ähnliche Zusammensetzung. Sieht man von den kleinen Differenzen ab, die natürlich bei der Art und Weise, wie die Gasproben vor dem Orte genommen worden sind, sich einstellen müssen, so hat dieses Gas nach den Analysen ungefähr folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} N &= 78\,\% \\ CH_4 &= 14\,\text{„} \\ CO_2 &= 8\,\text{„} \end{aligned}$$

Am 16., 17. und 18. September sollten nach Falb „kritische Tage“ eintreten. Es zeigen nun diese Analysen der Gase von einem Orte, dass die Mengen der Gase, die in dem Zeitraum von 15 Minut. aus den Kohlen entweichen, an jedem dieser Tage beinahe dieselben waren.

Digitized by Google

Eine Zunahme des Methangehalts war während jener Tage an dem betreffenden Orte nicht nachzuweisen, woraus also der vermeintliche Schluss folgt, dass die kritischen Tage ohne Einfluss auf die Bildung von Schlagwettern waren.

Die Frage erhebt sich, ob die Luftdruckschwankungen einen Einfluss auf die Entgasung der Kohlen ausüben. Da nun in der Zeit, während der ich die Untersuchung in den Bergwerken ausführte, keine grösseren Luftdruckschwankungen vorkamen, so kann ich allerdings diese Frage nicht mit Thatsachen beantworten. Wenn man aber bedenkt, dass die Gase, die in den Kohlenflötzen enthalten sind, unter hohem Drucke stehen, so können die Luftdruckschwankungen kaum einen grossen Einfluss auf die Entgasung der Kohlen ausüben.

Sehr viel schien mir darauf anzukommen, die Mengen des Gases kennen zu lernen, die sich während eines gewissen Zeitabschnittes während einer Ventilationsunterbrechung ansammeln. Dies konnte ich sehr gut an dem betreffenden Orte während des Schichtwechsels beobachten, zu welcher Zeit eine $1^1/_2$stündige Ventilationsunterbrechung erfolgte. Nach ungefähren Messungen betrug die Menge des Gases, welches sich während dieser Zeit angesammelt hatte ca. 8 Cbm. Man kann die untere Grenze der Menge dieses angesammelten Gases ziemlich genau mit der Sicherheitslampe bestimmen, wie ich später bei einer Probenahme eines hochprocentigen Gases beschreiben werde. Da die Kohle nur höchstens $^1/_2$ Met. tief vor dem Orte entgast, wie durch ein Beispiel bewiesen wird, so kann diese Gasmenge nicht allein aus dem Kohlenflötze herstammen, sondern es müssen auch in den umliegenden Erdschichten beträchtliche Mengen des Gases enthalten sein, die beim Abbau der Kohlenflötze ebenfalls in die Strecke entweichen. Von einer Probenahme dieses hochprocentigen Gases musste abgesehen werden, da dieselbe in der kaum 1 Met. hohen Strecke mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war. Um nun diese Strecke wieder fahrbar zu machen, musste über eine halbe Stunde lang ventilirt werden, eine Zeit, die gewiss sehr gross erscheint, wenn man bedenkt, dass das während dieser Zeit

Digitized by Google

durch den Ventilator zugeführte Luftquantum im Verhältniss zu diesem angesammelten Gase sehr gross ist. Diese lange Zeit, die zum Hinwegschaffen des Gases nöthig ist, wird hauptsächlich durch die grosse Leichtigkeit des Sumpfgases verursacht. Das geringe spec. Gewicht desselben setzt dem Transport durch die lange Strecke von oben nach unten einen grossen Widerstand entgegen. Man konnte trotz dieser halbstündigen Ventilation noch vor dem Orte in dieser Strecke Grubengas mit der Sicherheitslampe nachweisen.

An einem anderen Orte im Hoffnungsschachte hatten sich beim Abbau eines Kohlenflötzes Schlagwetter gezeigt. Dies war in jeder Beziehung ein interessanter Fall, denn das Kohlenflötz war schon vor längerer Zeit von drei Seiten bereits vollständig frei gelegt; trotzdem zeigten sich beim Abbau desselben Schlagwetter. Der vorliegende Fall beweist, dass die Entgasung der Kohlenflötze nicht sehr beträchtlich ist. Alle Arbeit in der Strecke war eingestellt, und die letztere vorschriftsmässig mit Brettern zugeschlagen. Der Ort selbst lag wieder, wie in den vorhergehenden Fällen, in einer steigenden Strecke. Hier an diesem Orte hatte ich gute Gelegenheit, die Wetteransammlung genau zu beobachten. Ich konnte bemerken, dass die Gase an den höchsten Punkten der Strecke standen und sich nach unten horizontal scharf abgrenzten. Man kann diese Abgrenzung der Wetter scharf mit der Sicherheitslampe bestimmen.

Es wurde nun von diesem Gase eine Probe genommen. Die Spitze der Bürette wurde 10 Cm. tief in dasselbe eingesenkt, wodurch nach dem Abfliessen des Wassers sich die Bürette mit dem Gase angefüllt hatte.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 2{,}75\,\% \\ O &= 6{,}15\,\text{„} \\ CH_4 &= 11{,}20\,\text{„} \\ N &= 79{,}90\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Rechnet man nun den in diesem Gase enthaltenen Sauerstoff auf atm. Luft um und bringt den in dieser Luftmenge

Digitized by Google

enthaltenen Stickstoff vom Gesammtstickstoff in Abzug, so erhält man die Zusammensetzung des aus den Kohlen entwichenen Gases wie folgt:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 6,15 %		
		N = 23,10 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 11,20 „	= 15,8 %	
		CO_2 = 2,75 „	= 3,9 „	
		N = 56,8 „	= 80,3 „	
				100,00 %

Man ersieht auch aus dieser Analyse, dass das aus den Kohlen stammende Gas eine ähnliche Zusammensetzung wie die schon vorher analysirten Kohlengase besitzt. Es ist jedoch die Menge Kohlensäure, die in diesem Gase enthalten ist, eine erheblich kleinere, da dieselbe, wie schon bemerkt, sich in Folge ihres spec. Gew. schnell an den Boden der Strecke begiebt, wo sie in Folge des Falls derselben wie Wasser abfliesst.

Am 24. November wurde ein Gasprobe an einem Orte im frischen Felde, der ebenfalls in steigender Strecke lag, nach einer längeren Ventilationsunterbrechung von Hrn. Obersteiger Wittig genommen.

Die Analyse dieses Gases ergab folgende Zusammensetzung:

CO_2 =	1,40 %
O =	12,60 „
CH_4 =	7,20 „
N =	78,80 „
	100,00 %

Durch Umrechnung (s. oben) werden folgende Werthe gefunden:

Luft vor dem Orte	Atm. Luft	O = 12,60 %		
		N = 47,4 „		
	Gas aus den Kohlen	CH_4 = 7,20 „	= 17,8 %	
		CO_2 = 1,40 „	= 3,4 „	
		N = 31,8 „	= 78,8 „	
				100,00 %

Die Zusammensetzung der Gase, wie sie aus den Kohlenflötzen beim Abbau derselben im Hoffnungsschachte ent-

Digitized by Google

strömen, ist nach obigen vielfach ausgeführten Analysen immer eine ähnliche, im Mittel:

$$\begin{aligned} N &= 78\,\% \\ CH_4 &= 14\,\text{„} \\ CO_2 &= 8\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Denkt man sich dieses Gas mit Luft gemischt und zwar so, dass auf 1 Vol. Gas 1 Vol. Luft kommt, so erhält man ein Gas von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} N &= 78{,}5\,\% \\ O &= 10{,}5\,\text{„} \\ CH_4 &= 7{,}0\,\text{„} \\ CO_2 &= 4{,}0\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Dieses so erhaltene Gemisch, welches in Folge seines geringen Sauerstoffgehalts nicht stark explodirt, wird, entzündet, nur verpuffend verbrennen. Mengt man dieses Gas mit mehr Luft, so wird sein Methangehalt so erniedrigt, dass das so erhaltene Gasgemisch nicht mehr brennbar ist. Der geringe Methangehalt und der hohe Stickstoffgehalt dieser Gase, wie sie aus den Flötzen des Hoffnungsschachtes entströmen, beseitigt demnach alle Gefahr, dass in dieser Grube jemals jene alles zertrümmernden Explosionen vorkommen können. Ich kann dies mit Sicherheit behaupten, da die analysirten Gasproben dieser Wetter zu verschiedenen Zeiten und an ganz verschiedenen Orten genommen und im Wesentlichen gleich befunden worden sind. Es können allerdings in anderen Kohlenflötzen dieses Schachtes Gase enthalten sein, die eine andere Zusammensetzung wie die untersuchten Gase besitzen; dass jedoch die Zusammensetzung der in anderen Kohlenflötzen eingeschlossenen Gase von denen der analysirten Gase beträchtlich verschieden sind, halte ich für unwahrscheinlich.

Durch die vorstehende Untersuchung ist bewiesen, dass an jenen steigenden Strecken hauptsächlich der Sammelort der Schlagwetter zu suchen ist. Die Ansammlung tritt dann ein, wenn die Ventilation an diesen Stellen längere Zeit unterbrochen oder unzureichend ist, ferner wenn eine

Digitized by Google

grösssere Spalte angeschlagen wird, aus der in kurzer Zeit grössere Gasmassen in das Arbeitsfeld einströmen. Da diese Spalten in der Nähe der Verwerfungen vorkommen, so ist deshalb an jenen Verwerfungen grosse Vorsicht zu beachten. Da ferner diese Spalten oft grosse Dimensionen besitzen und in die umliegenden Gebirgsschichten eindringen, so kann es vorkommen, dass in einer Strecke, die in diesen Gebirgsschichten getrieben wird, eine derartige Spalte durch einen Schuss angeschlagen wird, durch welche mit einem Male grosse Gasmassen in das Arbeitsfeld einströmen; diese gelangen daselbst zur Entzündung und können Verbrennungen herbeiführen.

Der Stickstoffgehalt der Gase, welche aus den Flötzen des Hoffnungsschachtes entweichen, ist das beste Reagens auf schlagende Wetter, denn sobald vor einem Orte die Ventilation ungenügend ist, steigt zwar der Methangehalt der Luft etwas, aber in einem etwa 5 mal grösseren Maasse der Stickstoffgehalt, weshalb die Leute, die vor einem solchen Orte arbeiten, derartige Athmungsbeschwerden empfinden, dass sie sich zurückziehen und warten müssen, bis der Ort wieder gut ventilirt ist.

Ganz andere Verhältnisse entstehen jedoch in Bergwerken, in welchen aus den Kohlen nahezu reines Sumpfgas entweicht, wie z. B. in der Zeche Bonifacius bei Kray. In dieser Grube entströmte aus einem Bläser ein Gas, welches nach Analysen der Wetter-Commission folgende Zusammensetzung besass:

CO_2 =	0,30 %
H =	1,40 „
CH_4 =	90,34 „
O + N =	7,36 „
	100,00 %

Mischt man 1 Cubikm. eines solchen Gases mit 9 Cubikm. Luft, so erhält man ein Gas von nachstehender procentischer Zusammensetzung:

N =	71,9 %
O =	18,1 „
CH_4 =	9,2 „
$(CO_2(+N+O)$ =	0,8 „
	100,00 %

Digitized by Google

Dieses Gas, welches fast doppelt so viel Sauerstoff als Methan enthält, ist das explosivste Gasgemisch, welches man überhaupt durch Vermischen von Sumpfgas mit atm. Luft herstellen kann. Gesetzt nun, es sammelte sich dieselbe Menge dieses Bläsergases wie im Hoffnungsschachte während einer $1^1/_2$ stündigen Ventilations-Unterbrechung an, also 8 Cubikm., so geben dieselben mit Luft gemischt, was naturgemäss bei eintretender Ventilation stattfindet, 80 Cubikm. jenes explosivsten Gasgemisches. Dieses Gasquantum vor Ort zur Entzündung gebracht, genügt vollständig, um jene verheerende Explosion hervorzurufen. Diese 8 Cubikm. reines Gas bedürfen natürlich eine sehr lange Zeit, ehe sie aus einer steigenden Strecke entfernt werden. Diese Zeit hängt von der Länge und Steigung der Strecke ab. Anderseits liegt bei der blasenden Ventilation die Gefahr vorhanden, dass die aus der steigenden Strecke austretenden Wetter sich leicht ansammeln können, was dann eintreten wird, wenn sie in eine hohe Strecke gelangen. Dadurch, dass durch die blasende Ventilation kalte Luft eingeführt wird, nimmt der ausziehende Wetterstrom seinen Weg auf dem Boden der Strecke, so dass die an der Decke befindlichen Wetter stehen bleiben, wo sie zur Entzündung gelangen können.

Die grösste Gefahr, dass diese hochprocentigen Gase jene stark explosiven Gasgemische bilden, besteht darin, dass in jenen steigenden Orten eine ungenügende Ventilation stattfindet. Gesetzt, die Ventilation wäre in der Weise ungenügend, dass in dieser Strecke die Luft 4% Methan enthält, so beträgt der Gehalt an Sauerstoff in dieser Luft 20%. In einer solchen Luft empfinden die Leute keine Athmungsbeschwerden und achten wenig auf das Zucken der Flammen in den Sicherheitslampen. Gesetzt nun es werden in einer derartigen Luft, die schon 4% Methan enthält, grössere Mengen Kohlen schnell zur Entgasung gebracht, was namentlich dann erfolgt, wenn in einer solchen Strecke mit Dynamit gesprengt wird, so kann in einigen Augenblicken nach einem solchen Schusse eine so reiche Methanzunahme stattfinden, dass der Gehalt derselben auf 7% — 8% steigt. Versagt dann eine

Digitized by Google

einzige Sicherheitslampe ihren Dienst, so tritt unfehlbar jene gefürchtete Explosion ein. Man lernt daraus, dass die ungenügende Ventilation am gefährlichsten ist.

Die blasende Ventilation wird ein noch grösseres Unheil in folgendem Fall anrichten, wo sie unter gewöhnlichen Umständen noch zureichend ist. Dies tritt dann ein, wenn eine Spalte angeschlagen wird, aus welcher in kurzer Zeit eine grosse Menge hochprocentiges Grubengas in das Arbeitsfeld ausströmt. In wenigen Augenblicken wird nun diese grosse Gasmenge durch die blasende Ventilation mit Luft gemischt werden, und es können dann schnell darauf durch eine in mangelhaftem Zustande befindliche Sicherheitslampe jene gefährlichen Explosionen entstehen. Dass die Bildung jener explosivsten Gasgemische nicht nur in steigenden, sondern auch in horizontalen Strecken möglich ist, liegt auf der Hand.

Die blasende Ventilation kann unter Umständen, wie aus dem Obigen hervorgeht, gerade das Gegentheil bewirken von dem, was man mit ihr erzielen will; denn sie bewirkt jene schnellen Mischungen des plötzlich aus den Spalten in das Arbeitsfeld eintretenden Methans mit Luft, welches Gemenge, zur Entzündung gebracht, die gefährlichsten Explosionen hervorruft. Es sollten daher die Bergverwaltungen, welche in den Kohlenflötzen ihrer Gruben jene methanreichen Gase zu bekämpfen haben, sich nicht der blasenden, sondern der saugenden Ventilation bedienen, durch welche das Grubengas sofort nach dem Entweichen aus den Kohlen beseitigt wird.

Durch die vorstehende Untersuchung ist der Beweis erbracht worden, dass es keineswegs auf die Grösse der Mengen Sumpfgas, die in einer Grube auftreten, ankommt, sondern darauf, in welchem Mischungsverhältniss das Grubengas zum Stickstoff, Sauerstoff und der Kohlensäure steht; denn ein Gemisch, welches 10%—12% Methan enthält, wie es im Hoffnungsschachte vorkommt, ist beinahe gefahrlos, während eine Grubenluft, welche die gleiche Menge Methan enthält, wie in der Zeche Bonifacius in Kray, das explosivste Gasgemisch ist.

Digitized by Google

Ueber Schwaden.

Wie gezeigt wurde, entwickelt sich aus den Kohlenflötzen des Hoffnungsschachtes ein Gas, welches aus Stickstoff, Methan und Kohlensäure besteht. Liegt nun der Ort, in dem der Abbau der Kohlen stattfindet, in einer steigenden Strecke, so bleiben das Methan und der Stickstoff an den höchst gelegenen Theilen der Strecke stehen, während die Kohlensäure abfliesst. Tritt aber der umgekehrte Fall ein, dass der Ort, an dem der Abbau der Kohlen stattfindet, in einer fallenden Strecke liegt, so wird von diesen Gasen, die aus den Kohlen entweichen, das leichte Sumpfgas nach oben wandern, während die schwere Kohlensäure und zum Theil auch der Stickstoff an den tiefst gelegenen Stellen der Strecke stehen bleiben. Auf diese Weise entstehen die Schwaden. Es stand mir im Hoffnungsschachte kein derartiger Fallort zur Untersuchung zur Verfügung, dagegen war im Vertrauensschachte ein solcher ervorhanden. In diesem Fallorte war am 10. September der Schwaden plötzlich gestiegen, ohne dass vorher ein starkes Fallen des Barometers stattgefunden hatte. Hr. Director Scheibner erklärte dieses Steigen des Schwadens dadurch, dass das Grundwasser in den alten Bau eingedrungen sei, wodurch das Steigen des Schwadens im Fallort bewirkt wird. Nähert man die Lampe dem Schwaden, so verlischt sie sofort. Die Schwaden grenzen sich von der atm. Luft ziemlich scharf ab, was man sehr gut beobachten kann, wenn man die Lampe langsam dem Schwadenspiegel nähert. 10 Cm. über dem Schwadenspiegel brennt die Lampe noch ruhig, während sie 10 Cm. tiefer gesenkt sofort verlischt.

Am 14. September wurde eine Gasprobe in der Höhe des Schwadenspiegels genommen.

Barometerstand war an diesem Tage 729 Mm., die Temperatur in der Nähe des Schwadenspiegels betrug 28°.

Die Analyse der Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung des Schwadens:

Digitized by Google

$$\begin{aligned} CO_2 &= 7{,}75\,\% \\ O &= 8{,}05\,\% \\ N &= 84{,}20\,\% \\ CH_4 &= - \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Berechnet man den Sauerstoff, der in diesem Gase enthalten ist, auf atmosphärische Luft und bringt den in dieser Luftmenge enthaltenen Stickstoff vom Gesammtstickstoff in Abzug, so erhält man folgende Zusammensetzung des Schwadens:

$$\text{Gas} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 8{,}05\,\% \\ N = 31{,}10\,\% \end{cases} \\ \text{Schwaden} \begin{cases} CO_2 = 7{,}75\,\% \\ N = 53{,}10\,\% \end{cases} \begin{cases} = 87{,}2\,\% \\ = 12{,}8\,\% \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad 100{,}00\,\% \end{cases}$$

Am 15. September wurde eine Gasprobe 10 Cm. über dem Schwadenspiegel genommen. Der Barometerstand war an diesem Tage 733 Mm. Die Temperatur der Schwadenluft betrug 28°.

Die Analyse dieser Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung des Gases:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 2{,}45\,\% \\ O &= 16{,}80\,\% \\ N &= 80{,}75\,\% \\ CH_4 &= - \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Durch Umrechnung erhält man folgende Zahlen:

$$\text{Gas} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 16{,}8\,\% \\ N = 63{,}2\,\% \end{cases} \\ \text{Schwaden} \begin{cases} CO_2 = 2{,}45\,\% \\ N = 17{,}55\,\% \end{cases} \begin{cases} = 87{,}75\,\% \\ = 12{,}25\,\% \end{cases} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad 100{,}00\,\% \end{cases}$$

Am 16. September wurde eine Gasprobe 10 Cm. unter dem Schwadenspiegel genommen. Der Schwaden war an diesem Tage etwas gestiegen, was, da das Barometer sogar um 1 Mm. gestiegen, nur auf das Eindringen des Grundwassers in den alten Bau zurückzuführen ist. Die Temperatur des Schwadens betrug 28°. Barometerstand 734 Mm.

Die Analyse der Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

$$\begin{aligned} CO_2 &= 9{,}80\,\% \\ O &= 5{,}90\,\text{„} \\ N &= 84{,}30\,\text{„} \\ CH_4 &= — \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Die Umrechnung dieser Zahlen (s. oben) ergab Folgendes:

$$\text{Gas} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 5{,}90\,\% \\ N = 22{,}20\,\text{„} \end{cases} \\ \text{Schwaden} \begin{cases} CO_2 = 9{,}80\,\text{„} \\ N = 62{,}10\,\text{„} \end{cases} \begin{cases} N = 86{,}20\,\% \\ CO_2 = 13{,}80\,\text{„} \\ \hline 100{,}00\,\% \end{cases} \end{cases}$$

Am 17. September wurde 5 Cm. unter dem Schwadenspiegel eine Gasprobe entnommen. Barometerstand 734 Mm. Temperatur der Luft 28°.

Die Analyse des Gases ergab folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 8{,}70\,\% \\ O &= 7{,}90\,\text{„} \\ N &= 83{,}40\,\text{„} \\ CH_4 &= — \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Durch Umrechnung findet man folgende Werthe:

$$\text{Gas} \begin{cases} \text{Atm. Luft} \begin{cases} O = 7{,}9\,\% \\ N = 29{,}7\,\text{„} \end{cases} \\ \text{Schwaden} \begin{cases} CO_2 = 8{,}7\,\text{„} \\ N = 53{,}7\,\text{„} \end{cases} \begin{cases} = 13{,}6\,\% \\ = 86{,}4\,\text{„} \\ \hline 100{,}00\,\% \end{cases} \end{cases}$$

Am 19. September wurde eine Gasprobe 1 Meter tief unter dem Schwadenspiegel entnommen. Barometerstand 735,5 Mm. Temperatur des Schwadens 28°. Die Analyse dieser Gasprobe ergab folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 13{,}85\,\% \\ N &= 86{,}15\,\text{„} \\ \hline & 100{,}00\,\% \end{aligned}$$

Am 20. September wurde eine Gasprobe 1,5 Meter tief unter dem Schwadenspiegel entnommen. Die Analyse derselben ergab folgende Zusammensetzung des Schwadens:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 13{,}90\ \text{Vol.-Proc.} \\ N &= 86{,}10\ \text{„} \\ \hline & 100{,}00\ \text{Vol.-Proc.} \end{aligned}$$

Digitized by Google

Am 22. September wurde 2 Meter tief unter dem Schwadenspiegel eine Gasprobe entnommen, deren Analyse nachfolgende Zusammensetzung des Gases ergab:

CO_2 = 14,25 Vol.-Proc.
N = 85,75 „
100,00 Vol.-Proc.

Aus diesen vorstehenden Analysen des reinen und des mit Luft gemischten Schwadens ersieht man, dass die Mengenverhältnisse seiner Gemengtheile, nämlich des Stickstoffs und der Kohlensäure, stets beinahe dieselben sind. Man erkennt ferner aus den Analysen, dass der Kohlensäuregehalt des Schwadens nach unten fast derselbe bleibt. Man kann daher annehmen, dass die Schwadenluft, mit der dieser alte Bau angefüllt ist, ungefähr nachstehende Zusammensetzung besitzt:

CO_2 = 14,00 Vol.-Proc.
N = 86,00 „
100,00 Vol.-Proc.

Das Zustandekommen der Schwaden ist bereits schon oben erörtert worden. Wie erwähnt, treten an Orten, die in einer fallenden Strecke liegen, beim Abbau des Kohlenflötzes an den tiefst gelegenen Stellen dieser Strecke Schwaden auf, die man dann durch starke Ventilation beseitigen muss.

Gesetzt nun, man baute das Kohlenflötz in fallender Strecke im Hoffnungsschachte ab, so wird, falls die Ventilation an einem derartigen Orte unterbrochen würde, sich an den tiefsten Stellen dieses Ortes ein Schwaden ansammeln, welcher nachfolgende Zusammensetzung besitzen würde:

N = 90,7 Vol.-Proc.
CO_2 = 9,3 „
100,00 Vol.-Proc.

Denn dies Gas, welches beim Abbau der Kohlen aus den Kohlenflötzen und den umliegenden Gebirgsschichten entweicht, besitzt, wie durch die Untersuchung desselben bewiesen wird, durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

N = 78,0 Vol.-Proc.
CH_4 = 14,0 „
CO_2 = 8,0 „
100,00 Vol.-Proc.

Digitized by Google

Von diesen Gasen wird das leichte Methan nach oben entweichen und vom ausziehenden Wetterstrome aufgenommen werden, während der Stickstoff und die Kohlensäure ruhig an den tiefstgelegenen Stellen stehen bleiben resp. sich dahin begeben, so dass nach kurzer Zeit, sobald die Ventilation dieses Ortes unterbrochen wird, grössere Mengen von Schwaden sich in diesem Fallorte angesammelt haben werden.

Die Schwaden werden sich natürlich auch dann ansammeln, sobald irgend eine Strecke, in welcher das Kohlenflötz abgebaut ist, durch Dämme von dem Wetterstrome abgeschlossen wird. Dann wird in kurzer Zeit dieser alte Bau vollständig mit einer Schwadenluft angefüllt sein, die zum grössten Theil aus Stickstoff und Kohlensäure und vielleicht kleinen Mengen Methan besteht. Diese Methanmenge, welche in diesem Gasgemische enthalten ist, wird bedeutend kleiner sein, als die in dem Gase vorhandene, welches beim Abbau aus den Kohlenflötzen entweicht, da das Sumpfgas als das leichter diffundirende von diesen drei in den Kohlen und in den umliegenden Gebirgsschichten eingeschlossenen Gasen zuerst beim Abbau der Kohlen entweichen wird, während die Kohlensäure zum Theil zurückbleibt. Daher wird, falls eine solche abgebaute Strecke durch einen Damm von dem Wetterstrome abgeschlossen wird, ein viel kohlensäurereicheres und sumpfgasärmeres Gas, als das beim Abbau der Kohlen in dieser Strecke entwichene Gas, nach und nach diese abgesperrte Strecke anfüllen. Ist nun diese abgeschlossene Strecke eine fallende, so werden selbst noch diese kleinen Mengen Methan in dieser Schwadenluft nach oben entweichen, den aufgeführten Damm durchdringen und vom vorbeiziehenden Wetterstrome aufgenommen werden. Falls nun dagegen in den Wüstungen eine steigende Strecke vorkommt, so kann aus derselben das Grubengas nicht entweichen, sondern es wird sich an den höchstgelegenen Stellen des „alten Mannes“ ansammeln, von wo aus es allerdings nicht durch Luftdruckschwankungen in die gangbaren Baue getrieben werden kann; denn es wird bei Luftdruckerniedrigungen zuerst das ihm vorliegende Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff und

Digitized by Google

etwa eingetretener Luft in die gangbaren Baue getrieben. Allerdings können aus derartigen Wettersäcken in den Wüstungen beim Erschroten bedeutende Mengen Grubengas in das Arbeitsfeld entführt werden. Uebrigens werden derartige Sumpfgasansammlungen im „alten Manne“ nur in Gruben, in denen ein hochprocentiges Grubengasgemisch in den Steinkohlenflötzen und den diese umgebenden Gebirgsschichten eingeschlossen ist, vorkommen. In Gruben, wie im Hoffnungsschachte, deren Kohlenflötze ein stickstoffreiches Gasgemisch enthalten, werden derartige Wettersäcke im „alten Mann“ nur ein Gas enthalten, welches wenige Procente Grubengas enthält und in Folge seines hohen Stickstoffgehaltes nicht einmal brennbar ist.

Viele Bergingenieure behaupten, dass das in diesen alten Bauen angesammelte Grubengas durch barometrische Minima in die gangbaren Baue übergeführt würde. Dies steht mit den Erfahrungen, welche über diesen Gegenstand vorliegen, im Widerspruch; denn jedem Bergmann ist es bekannt, dass nach starkem Fallen des Barometers nur sogenannte matte Wetter aus den alten Bauen in die gangbaren Strecken eintreten, was mit meinen Untersuchungen völlig übereinstimmt. Die französische Wettercommission hat ebenfalls durch viele Thatsachen festgestellt, dass die Veränderungen im Atmosphärendruck keine besondere Bedeutung für die Schlagwetterzechen haben.

Die Annahme, dass die Gase aus den Kohlen sauerstofffrei sind, findet ihre Bestätigung durch die Analysen der reinen Schwaden; denn wäre in den Gasen Sauerstoff enthalten, so müsste auch der reine Schwaden sauerstoffhaltig sein. Da der Sauerstoff ein grösseres spec. Gewicht als der Stickstoff besitzt, so kann derselbe auch in einem Fallort nicht nach oben entweichen, sondern müsste der Kohlensäure und dem Stickstoff beigemischt bleiben. Da nun jedoch der reine Schwaden sauerstofffrei ist, so kann auch das aus den Kohlenflötzen entweichende Gas keinen Sauerstoff enthalten.

Zum Schluss will ich hier an die alte Bergmannsregel

Digitized by Google

erinnern, welche lautet: In den Gruben, in welchen viel Schwaden sind, giebt es keine Schlagwetter. Diese alte Regel fusst auf einer Menge von Erfahrungen. Ich freue mich deshalb, dass durch die vorliegende Untersuchung die Richtigkeit dieser alten Regel zum grössten Theil bestätigt wird.

Ueber die Sicherheitslampen. — Die gegenwärtig im Gebrauche befindlichen Sicherheitslampen, die neu in Bezug auf Sicherheit gegen die Entzündbarkeit brennender Gasgemische durchaus nichts zu wünschen übrig lassen, besitzen einen Mantel von Eisendrahtnetz, welcher im Gebrauche sich bald mit Rost überzieht. Dieser Rost, der die Drähte dieses Mantels bedeckt, wird, da derselbe ein schlechter Wärmeleiter ist, die Sicherheit der Lampe gegen die Entzündung der Schlagwetter beeinträchtigen; ferner setzen sich auf diesen verrosteten Eisendrähten leicht kleine Kohlentheilchen fest, die, falls im Innern der Lampe ein Gasgemisch verpuffend verbrennt, zur Entzündung gebracht werden und auf diese Weise die ausserhalb der Lampe sich befindlichen brennbaren Gase entzünden können. Es ist daher auf die grösste Sauberkeit der Drahtnetze zu sehen. Da nun Eisendrahtnetze schwer rostfrei zu halten sind, so wäre es vielleicht zweckmässig, dass man diese Drahtnetze vernickelt oder aus einer Metallcomposition herstellt. Vor allen Dingen müssen diese Netze sich während des Gebrauches sauber halten und ferner müssen sich dieselben leicht reinigen lassen. In den Gruben beobachtet man stets, dass die Arbeiter die Flammen sehr hoch brennen lassen, wodurch eine starke Erhitzung des Drahtnetzes stattfindet, in Folge dessen eine Verminderung der Sicherheit der Lampe gegen Entzündung vorhandener Schlagwetter eintritt. Es sollte daher sehr darauf gesehen werden, dass die Arbeiter ihre Lampen nicht zu hoch brennen lassen. Auf das gute Standhalten der Drahtnetze der Lampen sollten hauptsächlich jene Bergverwaltungen grossen Werth legen, die in ihren Gruben mit einem methanreichen Gase, wie es aus den Kohlenflötzen entweicht, zu kämpfen haben. Namentlich sollten sie auch ihre Lampen nicht blos vor dem Gebrauche,

Digitized by Google

sondern auch nach dem Gebrauche auf ihre Sicherheit prüfen. Es würde sich dann herausstellen, dass eine Anzahl der Lampen nach dem Gebrauche eine Sicherheit gegen die Entzündung brennbarer Gase nicht mehr bieten.

Zur Kohlenstaubfrage. — Dass der Kohlenstaub getrocknet, womöglich aus der Kohlenwäsche(!) entnommen, gemischt mit 3%—4% Leuchtgas durch 3 oder 4 gleichzeitig abgefeuerte starke Schüsse, die eine grosse Wärmemenge hervorbringen, zur Entzündung gebracht werden kann, ist durch viele Versuche nachgewiesen worden. Es sei mir gestattet, auf die Ausführung dieses Experimentes, dem ich beiwohnte, etwas näher einzugehen. Zur Ausführung der Versuche diente ein langer Tunnel von elliptischem Querschnitt und 2 Meter Höhe, der an der einen Seite offen ist, während er durch eine eiserne Wand auf der andern Seite abgeschlossen wird. Durch diese eiserne Wand gehen 4 Cylinder, in welche man die abzufeuernden Schüsse steckt. Es wird nun durch ein ca. 3 Meter von dieser Wand in den Tunnel einmündendes weites Gasrohr, dessen Oeffnung nach oben gekehrt ist, ein abgemessenes Gasquantum eingeleitet. Hierauf wird durch ein Rohr, dessen Oeffnung nach unten gekehrt und 20 Cm. vom Boden entfernt ist, der darunter am Boden befindliche Kohlenstaub durch einen Luftstrom kurze Zeit aufgewirbelt, sodann werden die Schüsse abgefeuert. Es soll nun vorher noch ein Papierschirm in einer gewissen Entfernung von der Wand in den Tunnel eingespannt werden, durch welchen sozusagen eine Kammer abgeschlossen wird. Bei den Versuchen, denen ich beigewohnt habe, wurde jener Schirm nicht angewendet. Durch die abgefeuerten Schüsse gelangen Gas und Kohlenstaub zur Entzündung und verbrennen verpuffend.

Betrachtet man das Experiment etwas näher, so erkennt man, dass das leichte Leuchtgas, welches durch ein weites Gasrohr eintritt, sich sofort an die Decke begeben wird. Sobald nun durch den Luftstrom der Kohlenstaub aufgewirbelt wird, so treibt derselbe das an der Decke stehende Leuchtgas, ohne es sonderlich mit Luft zu mischen, den Tunnel entlang, woran der nicht dicht schliessende Papier-

Digitized by Google

schirm sehr wenig hindern wird. Werden nun die Schüsse abgefeuert, so verbrennt das an der Decke stehende Leuchtgas und der noch etwa in der Luft vorhandene Kohlenstaub, jedes für sich verpuffend. Wenn man nun die Menge des in den Tunnel zu jenen Experimenten eingeleiteten Leuchtgases verändert, so wird einfach die an der Decke stehende Leuchtgasmenge verändert. Dass man aber auf diese Weise ein gleichmässiges Gasgemisch von ganz bestimmtem Procentgehalt an Wasserstoff erzielen kann, wird wohl Niemand glauben.

Wollte man ein gleichmässiges Gemisch von Luft und Leuchtgas herstellen, so könnte man das wie folgt bewerkstelligen: Leuchtgas und Luft werden durch eine einzige Rohrleitung am höchsten Punkte eines steigenden Tunnels, von höchstens 1,2 Meter Höhe eingeleitet. Das Leuchtgasrohr mündet in das Luftleitungsrohr ein, wodurch ein inniges Mischen der Gase schon vorher in der Rohrleitung stattfindet. Das Leuchtgasquantum und die gleichzeitig zugeführte Luft können dann so verändert werden, dass man Gasgemische von beliebigem Procentgehalt herstellen kann. Das Gasgemisch verdrängt die Luft aus dem Tunnel nach unten und bleibt, da es leichter als atmosphärische Luft ist, oben stehen. Wird nun durch eine einfache Zündvorrichtung dieses Gasgemisch zur Entzündug gebracht, so wird dann eine Explosion entstehen, die, wenn man reines Methan anstatt Leuchtgas zum Versuche anwendet und selbiges mit Luft im richtigen Verhältniss gemischt hat, unfehlbar eine Zertrümmerung des ganzen Tunnels hervorrufen würde. Bei der Ausführung der Versuche in dieser Weise bekäme man ungefähr ein Bild von den zerstörenden Wirkungen einer Schlagwetterexplosion. Die ganze Ausführung dieses Versuches entspräche einem Schlagwetter in einer ungenügend ventilirten steigenden Strecke, in welcher das abzubauende Kohlenflötz ein methanreiches Gas enthält, welches beim Abbau der Kohle vor dem Ort durch die ungenügende blasende Ventilation innig mit Luft gemischt wird.

Denjenigen, die sich von der Abwesenheit des Kohlen-

Digitized by Google

staubes in der Grube überzeugen wollen, empfehle ich folgenden Versuch zu machen: Ein mit Watte gefülltes, vorher im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetes, hierauf gewogenes Rohr wird an dem Orte, wo die Kohlenstaubbestimmung erfolgen soll, mit einer 5 Liter Wasser enthaltenden Flasche, welche unten einen Tubulus hat, luftdicht verbunden. Man lässt dann das Wasser ausfliessen, wodurch die Luft durch das die Watte enthaltene Rohr gesaugt wird. Nach dem Ausfliessen des Wassers ist das Rohr gut abzuschliessen und dann im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure zu trocknen. Die Gewichtszunahme des Rohres giebt direct die Menge Kohlenstaub an, welche in den 5 Litern Grubenluft vorhanden war. Die Kohlenstaubmenge wird in den meisten Fällen ausserordentlich gering gefunden werden, was Niemand verwundern kann, da der Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen in dem Kohlenflötz ein ganz bedeutender ist, wodurch natürlich die Kohlenstaubbildung verhindert wird.

Am Schlusse dieser Untersuchung will ich das einfache Verfahren angeben, welches die Abgrenzung von Wettern mit der Sicherheitslampe zu bestimmen gestattet.

Bringt man die Lampe, deren Flamme klein gedreht sein muss, in die Nähe der Wettergrenze, so brennt sie noch ruhig, hebt man sie aber dann 10 Cm. höher, so füllt sich das Innere der Lampe sofort mit Gasen und es entsteht eine Verpuffung des eingeschlossenen Gasgemenges. Zieht man nun, sobald diese Verpuffung eintritt, die Lampe sofort zurück, so brennt die Lampe ruhig weiter, andernfalls verlischt sie, da die durch die Verpuffung entstandenen Gase die Verbrennung nicht mehr unterhalten. Durch dieses Heben und Senken der Lampe kann man scharf die horizontale Grenze der angesammelten Wetter bestimmen. Man achte jedoch darauf, dass dieses Heben und Senken in nicht zu kurzen Zeitabschnitten wiederholt wird, da sonst eine starke Erwärmung des Drahtgitters der Lampe eintritt, wodurch die Sicherheit derselben gegen die Entzündung der Gase stark beeinträchtigt wird. Diese Wetter kommen bei der geringsten Luft-

Digitized by Google

bewegung in wellenartige Bewegungen. Man vermeide daher in der Nähe derartiger Gasansammlungen jede hastige Bewegung.

Rückblick.

Jede Bergverwaltung sollte sich Klarheit über die Zusammensetzung der Gase, die in den Kohlenflötzen ihrer Grube vorkommen, verschaffen.

Man kann die Gruben nach der Zusammensetzung der in ihren Kohlen enthaltenen Gase, wie folgt, in drei Classen eintheilen:

1) Gruben, in deren Kohlen- und Gebirgsschichten ein Gas enthalten ist, welches in Folge seines geringen Methan- und hohen Stickstoffgehaltes nicht brennbar ist.

2) Gruben, deren Kohlen ein Gas einschliessen, das zwar brennbar, jedoch mit Luft gemengt keine explosiven Gasgemische bilden kann.

3) Gruben, in deren Kohlen- und Gebirgsschichten ein Gas vorkommt, welches mit Luft gemengt explosive Gasgemische erzeugt.

In Gruben zweiter Classe sollte man besonders beim Abbau der Kohlen in steigender Strecke vorsichtig sein. Diese Orte müssen in den Gruben gut ventilirt werden. An solchen Stellen ist bisweilen eine Gasprobe zu nehmen, welche auf ihren Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt untersucht werden muss. Durch diese einfachen Analysen, welche jeder Steiger auszuführen im Stande ist, kann man sich dann leicht überzeugen, ob die Ventilation an diesen Orten eine zureichende ist.

In Gruben dritter Classe, den eigentlichen Schlagwetterzechen, sollte man sich der saugenden Ventilation bedienen, welche vor jedem Orte, an dem der Abbau der Kohlen stattfindet, stets eine zureichende sein muss. Hier muss besonders grosser Werth auf die Sauberkeit der Drahtnetze an den Sicherheitslampen gelegt werden.

Leipzig, December 1887.

Digitized by Google

Ueber die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung;

von

Th. Curtius und F. Henkel.

Neutralisirt man Wackenroder's Lösung, die saure Flüssigkeit, welche durch Sättigen von wässriger, schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung gewonnen wird, durch eine Basis, so besteht das Filtrat aus der Auflösung eines tetrathionsauren Salzes in Wasser.[1]) Wird dieselbe Flüssigkeit dagegen durch eine Basis nur halb neutralisirt, so enthält das Filtrat, wie aus Versuchen von W. Lewes[2]) und S. Shaw[3]) hervorgeht, neben Tetrathionaten auch Salze der Pentathionsäure von wechselnder Zusammensetzung.

W. Lewes neutralisirte Wackenroder's Lösung zur Hälfte mit Barytwasser und concentrirte sie hierauf über Schwefelsäure im Vacuum. Nach 18 Tagen erfolgte eine Krystallisation von tetrathionsaurem Baryt in feinen, nadelförmigen Krystallen. Die Mutterlauge setzte nach wenigen Tagen dünne, quadratische Platten, gemischt mit wenigen rectangulären Krystallen ab, welche nach der Analyse ein Gemenge von Tetra- und Pentathionat waren; eine dritte Krystallisation ergab endlich kleine, längliche, rechtwinklige Krystalle, deren Analyse sehr nahe mit der Formel $BaS_5O_6 + 3H_2O$ übereinkam. Dieses Salz zersetzte sich in trocknem Zustande wenig unter 100° in Baryumsulfat, schweflige Säure, Schwefel und Wasser. In Wasser löste es sich leicht auf und konnte in nicht zu concentrirten Lösungen ohne Zersetzung gekocht werden.

---

[1]) W. Spring: Ann. Chem. **199**, 97ff.; **213**, 329ff. — Curtius: Dies. Journ. [2] **24**, 225ff. — W. Smith u. T. Takamatsu: Chem. Soc. **1882**, S. 162—167.

[2]) W. Lewes: das. **1881**, S. 68—76; **1882**, S. 300—305.

[3]) S. Shaw: das. **1883**, 351—355.

Digitized by Google

Durch halbe Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge wurden ganz analoge Resultate erzielt. Im Vacuum über Schwefelsäure schied sich zuerst tetrathionsaures Kali aus; die zweite Krystallisation ergab neben tetrathionsaurem Kali ein Salz von der Formel $K_2S_5O_6 + 2H_2O$; die dritte Krystallisation lieferte ein solches von der Zusammensetzung $K_2S_5O_6 + H_2O$.

Sogar das wasserfreie Salz $K_2S_5O_6$ wurde auf demselben Wege erhalten, bisweilen gemengt mit dem Salze mit 1 Mol. Wasser.

Diese festen Kalisalze erleiden noch unter 100° die gleiche Zersetzung wie die Barytsalze, und können ebensowenig wie diese aus wässriger Lösung umkrystallisirt werden, weil sie bei einer gewissen Concentration unter Ausscheidung von Schwefel in Tetrathionat übergehen. Die Lösungen der beschriebenen Salze schieden auf Zusatz von concentrirten Alkalien augenblicklich Schwefel ab.

Später untersuchte W. Lewes[1]) auch die Zersetzungserscheinungen, welche die nach obiger Methode durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Salze gaben, wenn man sie mit Kaliumamalgam oder mit Schwefelwasserstoff behandelte. Das Kaliumtetrathionat ging nach der Gleichung

$$K_2S_4O_6 + K_2 = 2K_2S_2O_3$$

in unterschwefligsaures Salz über. Derselbe Zerfall wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung erzielt. Bei der Einwirkung von Kaliumamalgam auf die Lösung der erwähnten Pentathionate wurden letztere zunächst unter Abscheidung von Schwefel in Tetrathionat, dann ebenfalls in Thiosulfat übergeführt.

S. Shaw[1]) wiederholte, nachdem Spring die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass das Verfahren keine Pentathionate, sondern nur mit Schwefel verunreinigte Tetrathionate lieferte, auf Veranlassung Roscoe's die Lewes'schen Versuche noch einmal. Eine mit Normalkalilauge zur Hälfte neutralisirte Wackenroder'sche Lösung wurde erst auf dem Wasserbade, dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

concentrirt. Nach acht Tagen bildeten sich wasserhelle Krystalle von wasserfreiem, tetrathionsaurem Kali. Der folgenden Krystallisation waren Krystalle anderer Form beigemischt, welche sich in Wasser mit neutraler Reaction lösten und mit kaustischem Natron versetzt Schwefel ausschieden. In der sechsten Krystallisation waren diese Krystalle so zahlreich, dass eine zur Analyse genügende Menge ausgewählt werden konnte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $K_2S_5O_6 + H_2O$.

Die Krystalle waren farblos und durchsichsig, während bei Gelegenheit anderer Darstellungen die Lösungen sich trübten und die Krystalle dann ebenfalls trüb ausfielen. Baker fand, dass diese Kalisalze der Tetrathionsäure wie der Pentathionsäure dem rhombischen Systeme angehören, doch waren die ersteren hemiëdrisch, die anderen holoëdrisch ausgebildet.

Der eine von uns[1]) hatte ebenfalls, schon im Jahre 1880, Wackenroder's Flüssigkeit halb neutralisirt, und zwar in der Weise, dass das vollkommen neutralisirte Filtrat mit einem gleichen Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit versetzt wurde, und fand, dass diese halbneutralisirte Lösung ohne weitere Veränderung zu erleiden, anfangs bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade, und schliesslich im Vacuum sich soweit concentriren liess, dass die ganze Flüssigkeitsmenge krystallinisch erstarrte. So wurden Zink-, Didym- und Mangansalze erhalten, welche sich unverändert aufbewahren liessen, aber schon bei 100° unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff sich zersetzten.

Diese Salze schienen völlig homogener Natur zu sein, wurden aber damals noch nicht analytisch untersucht. Nach den Resultaten, welche Lewes und Shaw durch fractionirte Krystallisation der halbneutralisirten Wackenroder'schen Lösung erzielt hatten, schien es aber von Interesse zu sein, ihre Zusammensetzung festzustellen, da durchaus nicht einzusehen ist, weshalb die nach den Methoden von Lewes

[1]) Curtius: A. a. O.

Digitized by Google

von Curtius halb neutralisirten Lösungen gänzlich verschiedene Verbindungen ergeben sollten.

Wir haben deshalb die von dem einen von uns 1880 abgebrochenen Untersuchungen in diesem Sommer noch einmal wieder aufgenommen und Resultate erhalten, welche unzweifelhaft zeigen, dass die halbneutralisirte Wackenroder'sche Lösung, ebenso wie die vollständig neutralisirte nur tetrathionsaure Salze enthält. Wir haben die Isolirung dieser Körper in reinem Zustande im wesentlichen dadurch erreicht, dass die Tetrathionate ihren wässrigen Lösungen, worin dieselben relativ unbeständig sind, durch Fällen mit Alkohol, bezugsweise Alkohol und Aether rechtzeitig entzogen wurden.

Kurz zusammengefasst ergeben sich aus den weiter unten wiedergegebenen experimentellen Daten folgende Resultate:

I. Die mit Baryumcarbonat vollkommen neutralisirte Wackenroder'sche Lösung besteht aus reinem tetrathionsaurem Baryt, und zwar gelingt es, den tetrathionsauren Baryt unter besonderen Vorsichtsmassregeln aus dieser Lösung mit absolutem Alkohol vollständig rein und frei von jeder Beimengung auszufällen.

Das Produkt hat die Zusammensetzung $BaS_4O_6 + 2H_2O$ und ist mit dem aus unterschwefligsaurem Baryt und Jod synthetisch erhaltenen Salz identisch.

II. Versetzt man die mit irgend einer Base neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit dem gleichen Volum der ursprünglichen Flüssigkeit, so besteht das Filtrat aus einer Auflösung von saurem tetrathionsaurem Salz, aus welcher die betreffenden Salze entweder durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol und Aether als vollkommen einheitliche Produkte gewonnen werden.

Diese bis dahin unbekannten sauren tetrathionsauren Salze sind viel beständiger, als die neutralen Tetrathionate.

Das saure tetrathionsaure Zink-, Mangan- und Kupfersalz wurden untersucht. Es sind gut krystallisirte Substanzen von saurer Reaction, welche sich von den neutralen Salzen der Tetrathionsäure dadurch unterscheiden, dass sie in ab-

Digitized by Google

solutem Alkohol leicht löslich sind. Die sauren tetrathionsauren Salze zeigen sämmtlich die Reactionen, welche Lewes für die von ihm aus der halbneutralisirten Wackenroder'schen Flüssigkeit erhaltenen, krystallisirten pentathionsauren Baryum- und Kaliumsalze angegeben hat. Sie zersetzen sich wenig unter 100° in Sulfat, Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser. Sie können bis zu einer gewissen Concentration, ohne irgend welche Zersetzung zu erleiden, direct eingekocht werden. Mit concentrirtem Alkali versetzt, scheiden sie augenblicklich Schwefel ab. Die reinen, trocknen Salze entwickeln indessen beim Erhitzen keinen Schwefelwasserstoff, wie der eine von uns früher beobachtet zu haben glaubte.

Darstellung von tetrathionsaurem Baryt aus Wackenroder's Lösung.

Wackenroder's Lösung wurde in möglichst concentrirtem Zustande bereitet. Man leitet zu diesem Zweck so lange Schwefelwasserstoff in bei 0° gesättigte, wässrige schweflige Säure, bis die letztere sich durch den Geruch nicht mehr bemerkbar macht. Durch mehrmaliges, abwechselndes Einleiten von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff steigt der Gehalt an Polythionsäure in der Flüssigkeit sehr beträchtlich. Die Lösung wird durch ein doppeltes Papierfilter filtrirt, hierdurch von der Hauptmenge an ausgeschiedenem Schwefel befreit, und am besten im Keller aufbewahrt.

In der Flüssigkeit bleibt bekanntlich eine grosse Menge eines sehr eigenthümlichen Schwefels suspendirt, welcher sich weder absetzt, noch abfiltriren lässt. Wir haben durch vergleichende Experimente gefunden, dass dieser Schwefel beim Kochen der Flüssigkeit mit Wasserdämpfen ausserordentlich viel flüchtiger ist, als in Wasser suspendirte Schwefelblumen. Er ertheilt den Dämpfen einen höchst penetranten Geruch.

Die so bereitete stark saure Lösung enthält stets sehr kleine Mengen von Schwefelsäure.

Digitized by Google

Zunächst wurden die Bedingungen festgestellt, welche man beobachten muss, um Wackenroder's Lösung durch Neutralisiren mit Sicherheit in reines Tetrathionat überzuführen. Als Neutralisationsmittel wurde reines Baryumcarbonat gewählt. Am besten verfährt man in der Weise, dass man die Lösung mit einem grossen Ueberschuss an Neutralisationsmittel, welches man löffelweise zusetzt, in einer geräumigen Flasche mehrere Stunden möglichst stark schüttelt. Das Filtrat ist nun vollständig klar und reagirt nicht mehr auf Lackmuspapier.

Drei Oxydationsversuche, welche mit dem aus verschiedenen Darstellungen herstammenden Filtrat nach der früher angegebenen Methode durch Chlor in alkalischer Lösung ausgeführt wurden, bestätigten die Sicherheit des angewandten Verfahrens. Dieselben ergaben übereinstimmend ein Verhältniss von Baryum zu Schwefel wie 1 : 4.

I. In 25 Ccm. neutralisirter Lösung wurden durch Oxydation mit Chlor unmittelbar erhalten: 0,622 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,3657 Grm. Ba und 0,0854 Grm. S; im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt: 1,963 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,2696 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}15 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}15.$$

II. In 50 Ccm. neutraler Lösung wurde auf dieselbe Weise unmittelbar erhalten: 1,1645 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1599 Grm. S und 0,6874 Grm. Ba; im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt: 3,504 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4812 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}009 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}009.$$

III. In 50 Ccm. neutraler Lösung wurden auf dieselbe Weise unmittelbar erhalten: 1,1665 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1602 Grm. S und 0,6858 Grm. Ba; im Filtrat wurden mit $BaCl_2$ gefällt: 3,6158 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4966 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3{,}1 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4{,}1.$$

Versetzt man dagegen die Wackenroder'sche Lösung nur so weit mit Baryumcarbonat, als man oberflächlich Kohlendioxyd entweichen sieht, ohne die Masse besonders durchzuschütteln, so findet man, dass das noch schwach sauer reagirende Filtrat nicht aus reinem Tetrathionat besteht. Man erhält für Schwefel eine wesentlich grössere

Digitized by Google

Zahl als 4. Bekanntlich ist dieser Umstand der Grund dafür gewesen, dass Wackenroder bei seinen ersten Versuchen annahm, die von ihm dargestellte Lösung enthalte eine schwefelreichere Säure.

I. 20 Ccm. oberflächlich neutralisirte Lösung gaben nach der Oxydation spontan: 0,2947 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0405 Grm. S und 0,1732 Grm. Ba; im Filtrat durch Fällen mit $BaCl_2$ erhalten: 1.091 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1498 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3,7 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4,7.$$

II. 25 Ccm. ebenso neutralisirte Lösung gaben nach der Oxydation spontan: 0,708 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0972 Grm. S und 0,4162 Grm. Ba; im Filtrate durch Fällen mit $BaCl_2$: 2,562 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,3518 Grm. S.

Gefunden:

$$S_1 : S_2 = 1 : 3,62 \text{ oder } Ba : S = 1 : 4,62.$$

Bekannt ist, dass sich die Wackenroder'sche Lösung in neutralem Zustande ausserordentlich rasch zersetzt und zwar zunächst unter Bildung von Thiosulfaten; als der eine von uns dieselbe früher mit Alkohol versetzte, erhielt er einen Niederschlag von Baryumthiosulfat. Diese Spaltung des Tetrathionsäuremoleküls wurde dem Alkohol zugeschrieben, und in der That zersetzen sich, wie wir beim sauren Kupfersalz der Tetrathionsäure gefunden haben, tetrathionsaure Salze unter Umständen in alkoholischer Lösung sofort, während dieselben Produkte in wässriger Lösung lange Zeit beständig sein können. Indessen erschien es doch sehr wahrscheinlich, dass die neutrale Tetrathionatlösung, falls man dieselbe sofort mit Alkohol ganz übersättigt, auch tetrathionsaures, und nicht unterschwefligsaures Salz ausscheiden würde. Das Experiment hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Filtrirt man die mit Baryumcarbonat vollkommen gesättigte Wackenroder'sche Lösung in einen grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol hinein, so scheidet jeder Tropfen einen weissen krystallinischen Niederschlag aus. Die ganze Menge wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, worin das Salz fast ganz unlöslich ist, mit möglichst wenig Wasser, in welchem es sich ausserordentlich leicht und vollkommen klar auflöste, aufgenommen

Digitized by Google

und noch einmal mit absolutem Alkohol vollständig ausgefällt. Die seideglänzende, krystallinische Masse wurde nach dem Waschen mit Alkohol auf dem Teller und dann im Exsiccator getrocknet und analysirt. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung des tetrathionsauren Baryts $BaS_4O_6 + 2H_2O$.

1. 0,182 Grm. gaben, mit chromsauren Blei verbrannt, 0,018 Grm. H_2O.

2. 0,1715 Grm. gaben, mit Chlor in alkalischer Lösung oxydirt, spontan: 0,0995 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0585 Grm. Ba und 0,0136 Grm. S; im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt: 0,3065 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0421 Grm. S.

Berechnet auf $S_4O_6Ba+2H_2O$:		Gefunden:
$S_4 = 128$	32,24% S	32,47% S
$O_6 = 96$	24,18 „ O	23,53 „ O
$Ba = 137$	34,51 „ Ba	34,11 „ Ba
$2H_2O = 36$	9,07 „ H_2O	9,89 „ H_2O
Mol.-Gew. = 397	100,00%	100,00%

Man konnte sich auch auf qualitativem Wege schon davon überzeugen, dass das analysirte Tetrathionat durch Thiosulfat nicht verunreinigt war. Reines Tetrathionat giebt in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber einen hellgelben, sich erst nach einigem Stehen dunkel färbenden Niederschlag und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine in der Kälte noch nach 24 Stunden nicht nachdunkelnde, citronengelbe Fällung. Sind nur geringe Mengen von Thiosulfat beigemengt, so tritt bei der Fällung mit salpetersaurem Silber fast momentan Schwärzung ein, und ebenso wird die gelbe Quecksilberverbindung nach wenig Augenblicken geschwärzt.

Lässt man die nach Wackenroder dargestellte, wässrige Tetrathionatlösung dagegen nur kurze Zeit nach dem Filtriren stehen und fällt dieselbe dann erst mit Alkohol vollständig aus, so besteht der seideglänzende Niederschlag in der That aus einem Gemisch von Baryumtetrathionat mit etwas Baryumthiosulfat. Die klare wässrige Lösung desselben zeigt fast augenblicklich Schwärzung bei der Fällung mit salpetersaurem Silber.

Durch Lösen des Gesammtniederschlages in wenig

Digitized by Google

Wasser blieb der grösste Theil des beigemengten Baryumthiosulfats zurück, und aus dem Filtrate konnte durch partielle Fällung mit Alkohol der Rest dieses in letzterem fast unlöslichen Salzes entfernt werden. Die abfiltrirte Lösung wurde dann erst vollständig mit Alkohol übersättigt, und der in Wasser nun überaus leicht lösliche, krystallinische Niederschlag zeigte jetzt mit salpetersaurem Silber die gelbe, beständigere Fällung und ergab dem entsprechend bei der Analyse auch die Zusammensetzung des tetrathionsauren Baryts $BaS_4O_6 + 2H_2O$.

0,386 Grm. lufttrocknen Salzes gaben nach der Oxydation spontan: 0,223 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,131 Grm. Ba und 0,0806 Grm. S; im Filtrate mit $BaCl_2$ gefällt: 0,6606 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0907 Grm. S.

Berechnet auf $S_4O_6Ba+2H_2O$:		Gefunden:
$S_4 = 128$	32,24%	31,42 Grm. S
$Ba = 137$	34,51 „	33,93 „ Ba

Um die Tetrathionsäure der Wackenroder'schen Lösung mit der synthetisch durch Einwirkung von Jod auf Thiosulfate erhaltenen vergleichen zu können, haben wir nach der letzteren Methode tetrathionsauren Baryt dargestellt. Dieser krystallisirt bekanntlich ebenfalls mit 2 Molekülen Krystallwasser, wenn man eine wässrige Lösung mit Alkohol fällt.

Die Reinheit des auf diesem Wege erhaltenen Baryumtetrathionats wurde durch eine Barytbestimmung controllirt:

0,523 Grm. lufttrocknes Salz gaben nach der Oxydation 0,305 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1793 Grm. Ba.

Berechnet auf $S_4O_6Ba+2H_2O$:		Gefunden:
$Ba = 137$	34,51%	34,28% Ba.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Salze zeigten die in Folgendem angegebenen, vollständig übereinstimmenden Eigenschaften.

Das mit Alkohol ausgefällte Produkt besteht aus einem silberglänzenden Gewebe feiner, gut ausgebildeter Krystalltäfelchen, welche, wie die Betrachtung im polarisirten Lichte ergiebt, klinobasischer Natur sind und fast ausnahmslos aus Zwillingsbildungen bestehen. Die Krystalle sind schon in

Digitized by Google

kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol dagegen nahezu unlöslich; von kochendem Alkohol werden ebenfalls nur sehr geringe Mengen Substanz aufgenommen.

Beide Salze zersetzen sich zwischen 100°—110°; Schwefel und schweflige Säure werden abgeschieden, und nach längerem Erhitzen besteht der Rückstand aus reinem Baryumsulfat. Die wässrige Lösung beider Körper zeigte salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul gegenüber das beschriebene charakteristische Verhalten.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der wässrigen Lösung beim Erwärmen. Auch in dieser Beziehung verhielten sich die Substanzen vollkommen gleich.

Bekanntlich zersetzt sich die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung durch Stehen nach längerer Zeit vollständig. Dasselbe Verhalten zeigt der nach beiden Methoden gewonnene reine tetrathionsaure Baryt, wenn man ihn in wässriger Lösung sich selbst überlässt. Auch im Vacuum scheidet sich aus concentrirten Salzlösungen kein reines Tetrathionat mehr aus. Wir haben aber gefunden, dass die Lösungen beider Baryumtetrathionate in wenig Wasser im Reagensrohr über freier Flamme bis zu einem Punkte schnell eingekocht werden können, bei welchem nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeitsmenge in strahlenförmig gruppirten Nadelbüscheln krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist unveränderter, tetrathionsaurer Baryt. Sie löst sich überaus leicht und klar in Wasser auf und zeigt die angegebenen Reactionen. Ueberschreitet man aber den Augenblick, in welchem die Krystallisation beginnt, so zersetzt sich der ganze Inhalt momentan mit grosser Heftigkeit unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Darstellung von sauren tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung.

Versetzt man die neutralisirte Wackenroder'sche Lösung mit einem gleichen Volum der ursprünglichen Säure, filtrirt und dampft anfangs auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum ein, so erhält man an Stelle der von

Digitized by Google

Lewes[1]) durch halbe Neutralisation gewonnenen zahlreichen Tetrathionate und Pentathionate ganz glatt die betreffenden sauren Salze der Tetrathionsäure. Der durch Eindunsten im Vacuum erhaltene feste, krystallinische Rückstand wurde auf dem Teller abgesaugt, getrocknet und aus absolutem Alkohol durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt.

Von der Tetrathionsäure sind bisher noch keine sauren Salze dargestellt worden. Das Zink- und Mangansalz wurden durch Neutralisiren von Wackenroder's Flüssigkeit mit basisch kohlensaurem Zink, resp. kohlensaurem Manganoxydul dargestellt und genau untersucht. Beide Salze zeigten übereinstimmende Eigenschaften. Das Kupfersalz verhält sich dagegen etwas abweichend. Im Allgemeinen sind die sauren Salze der Tetrathionsäure beständiger, als die neutralen. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von einander, dass die ersteren auch in kaltem Alkohol sehr leicht löslich sind.

Saures tetrathionsaures Zink $(S_4O_6H)_2Zn$.

Krystallisirt wasserfrei aus Alkohol in kleinen verfilzten Nadeln. Durch Eindunsten der wässrigen Lösung scheiden sich auf dem Objectträger fächerförmige, anisotrope Krystallbüschel aus. Das Salz ist etwas hygroskopisch; reagirt stark sauer und ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich wenig über 100°. Die concentrirte wässrige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz von Kalilauge in der Kälte Schwefel aus, durch Mineralsäuren wird sie erst bei anhaltendem Kochen zersetzt. An und für sich ist dieselbe beim schnellen Eindampfen vollkommen beständig. Ueberschreitet man beim Einkochen den Punkt, an welchem die Ausscheidung beginnt, so zersetzt sich die Flüssigkeit mit grosser Heftigkeit in derselben Weise wie die neutralen Salzlösungen. Hierbei wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt, wie von Curtius[2]) angegeben worden ist.

---

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

Digitized by Google

1. 0,2999 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,0161 Grm. H_2O, entsprechend 0,00179 Grm. H. 0,5695 Grm. gaben nach der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung mit Natriumcarbonat gefällt und geglüht: 0,0897 Grm. ZnO, entsprechend 0,072 Grm. Zn. 0,4465 Grm. gaben nach der Oxydation mit $BaCl_2$ gefällt: 1,5998 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,2197 Grm. S.

2. 0,3213 Grm. gaben in Wasser gelöst und nach dem Ansäuren mit Natriumcarbonat gefällt: 0,0502 Grm. ZnO, entspr. 0,0402 Grm. Zn.

Berechnet auf $S_8O_{12}H_2Zn$:		Gefunden: 1.	2.
$S_8 = 256$	49,71% S	49,20% S	—
$O_{12} = 192$	37,29 „ O	37,57 „ O	—
$H_2 = 2$	0,38 „ H	0,59 „ H	—
$Zn = 65$	12,62 „ Zn	12,64 „ Zn	12,51% Zn
Mol.-Gew. = 515	100,00%	100,00%	

Saures tetrathionsaures Manganoxydul $(S_4O_6H)_2Mn$.

Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in zart rosenroth gefärbten Täfelchen, aus Wasser in kleinen anisotropen Nadelbüscheln; zerfliesslich mit Wasser und Alkohol. Die übrigen Eigenschaften entsprechen vollständig denjenigen des Zinksalzes.

0,3001 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,0151 Grm. H_2O, entsprechend 0,00167 Grm. H.

0,202 Grm. gaben nach der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung: 0,7385 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1014 Grm. S, und nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums mit verdünnter Schwefelsäure durch Fällen mit Na_2CO_3 und Glühen: 0,0878 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,0211 Mn.

Berechnet auf $S_8O_{12}H_2Mn$:		Gefunden:
$S_8 = 256$	50,69% S	50,20% S
$O_{12} = 192$	38,03 „ O	38,81 „ O
$H = 2$	0,39 „ H	0,55 „ H
$Mn = 55$	10,89 „ Mn	10,44 „ Mn
Mol.-Gew. = 505	100,00%	100,00%

Wir haben auch die Kupfersalze der Wackenroder'schen Flüssigkeit durch Neutralisiren mit basischem Kupfercarbonat hergestellt. Das neutrale Salz wurde aus concentrirter wässriger Lösung anfangs durch Alkohol als Oel abgeschieden, welch' letzteres dann auf weiteren Zusatz von reinem Alkohol in prächtigen, himmel-

Digitized by Google

blauen Kryställchen erstarrte. Dieselben färbten sich jedoch im Vacuum sehr rasch dunkelbraun. Die wässrige Lösung des sauren Salzes zersetzt sich durch anhaltendes Kochen im Gegensatz zum sauren tetrathionsauren Zink- und Mangansalz, indem die Basis in Form einer Schwefelverbindung schliesslich vollständig abgeschieden wird. Das saure Filtrat wurde darauf mit Barytwasser versetzt, und überschüssiges Baryum durch Einleiten von Kohlendioxyd in die heisse Lösung entfernt. Aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten Baryumthiosulfat in grossen Tafeln aus. Durch Eindampfen der Flüssigkeit wurden weitere Mengen desselben Salzes erhalten.

0,1511 Grm. lufttrocknes Salz gaben nach der Oxydation 0,1311 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0771 Grm. Ba.

Berechnet auf $BaS_2O_3 + H_2O$:		Gefunden:
Ba = 137	51,31% Ba	51,02% Ba.

Auch beim Eindampfen der sauren Kupfersalzlösung auf dem Wasserbade tritt partielle Abscheidung von Schwefelkupfer ein. Das concentrirte Filtrat erstarrte über Schwefelsäure zu einer himmelblauen, krystallinischen Masse. Dieselbe wurde mit Alkohol aufgenommen und durch Aether das Salz in kleinen hellblauen Kryställchen niedergeschlagen, welche sich im Vacuum rasch gelb färbten. Diese Substanz ist nach der Analyse nicht mehr reines saures tetrathionsaures Kupfer. Die Zahlen stimmten annähernd mit denen des sauren trithionsauren Kupfers überein.

Bemerkenswerth ist, dass saures tetrathionsaures Kupfer gegen Alkohol noch viel empfindlicher ist, wie gegen Wasser. Während die wässrige Lösung über Schwefelsäure ohne Veränderung concentrirt werden kann, zersetzt sich die alkoholische schon in der Kälte nach wenig Augenblicken unter Abscheidung eines dichten Niederschlages von Schwefelkupfer.

Erlangen, chem. Laborat. d. Universität, Juli 1887.[1])

[1]) Bei der Redaction eingegangen am 19. Januar d. J. D. Red.

Digitized by Google

Ueber Glycocoläther;

von

Theod. Curtius und **Franz Goebel.**

Das Glycocoll ist seit 67 Jahren bekannt. Man hat es aus natürlich vorkommenden Stoffen abscheiden und künstlich darstellen können. Man weiss, dass das Glycocoll ein Abkömmling der Essigsäure ist, in welcher ein Methylwasserstoffatom durch Amid vertreten ist, und man stellt es als Prototyp aller Amidosäuren hin, weil es in umfangreichem Maasse die Fähigkeit besitzt, mit Basen, Säuren und Salzen Verbindungen einzugehen.

Trotz alledem war man der Enträthselung zahlreicher eigenthümlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Substanz niemals näher gekommen. Man kannte weder ihre Molekulargrösse, noch diejenige ihrer Verbindungen. Das Glycocoll musste, seiner Abstammung gemäss, als eine Säure aufgefasst werden, und doch schienen sich der Darstellung der gewöhnlichen Derivate, welche die Säurenatur eines organischen Körpers documentiren, wie der Aether, des Amids, aussergewöhnliche Schwierigkeiten entgegen zu stellen, Eigenschaften, welche mit der Definition des Glycocolls als Amidoessigsäure nicht unmittelbar in Einklang zu bringen waren. Wir begegnen daher schon frühzeitig[1]) der Vermuthung, dass das Glycocoll eine Vereinigung von wenigstens zwei Molekülen Amidoessigsäure repräsentire, welche mit Hülfe des fünfwerthig gewordenen Stickstoffs der Amidogruppe zu einem ammonsalzartigen Körper verbunden seien. Welche Molekulargrösse dieser Säure nun in der That zukommt, lässt sich nicht entscheiden, da dieselbe erst unter völliger Zersetzung bei unverhältnissmässig hoher Temperatur schmilzt. Es schien deshalb wünschenswerth, zunächst Derivate dieser Säure darzustellen, deren Molekulargrösse festgestellt werden konnte, deren Eigenschaften aber,

[1]) Strecker: Ann. Chem. 65, 130.

Digitized by Google

falls ihr Molekül der einfachen Zusammensetzung der Amidoessigsäure wirklich entsprach, wesentlich andere sein mussten, als die der complicirter zusammengesetzten, als Glycocoll bekannten Substanz.

In dieser Absicht hat der eine von uns[1]) schon vor 4 Jahren einen Aether der Amidoessigsäure dargestellt.

Angaben über einen Glycocoläther fanden sich allerdings schon 20 Jahre früher in der Literatur vor. v. Schilling[2]) stellte im Jahre 1863 die ersten Versuche an, um ein Alkoholradical in das Glycocoll einzuführen. Es gelang ihm dieses durch Erhitzen von Glycocoll, Jodäthyl und absolutem Alkokol in zugeschmolzenen Röhren bei 100°—120°. Aus den Reactionsprodukten isolirte er das jodwasserstoffsaure Salz eines einfach äthylirten Glycocolls. Dieses wurde mit Silberoxyd in der Kälte zerlegt, worauf eine noch silberhaltige, alkalisch reagirende Verbindung über Schwefelsäure auskrystallisirte.

Diese krystallinische Silberverbindung lieferte, nach dem Entfernen des Silbers durch Schwefelwasserstoff, durch Verdunsten im Vacuum, eine alkalisch reagirende Base in durchscheinenden Kryställchen, welche mit Platinchlorid eine krystallisirbare Verbindung ergab. Als er dagegen die vom Silber befreite Lösung auf dem Wasserbade eindampfte, schied sich wieder Glycocoll aus.

Kraut und Hartmann[3]) haben diese Versuche v. Schilling's wiederholt. Sie zerlegten die oben beschriebene jodwasserstoffsaure Verbindung des Glycinäthers von v. Schilling durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Silberoxyd. Hierbei destillirte Alkohol über, und der Rückstand erwies sich nach der Beseitigung des Silbers als Glycocoll. Kraut und Hartmann zogen daraus den Schluss, dass der Glycinäther nur in Verbindung mit Säuren beständig sei. Dass hier wirklich Glycinäther, nicht etwa Aethylglycocoll vorlag, erklärten sie aus dem leichten Zerfalle der Base beim Kochen mit Silberoxyd in Alkohol und Glycocoll. Dieselbe jod-

[1]) Curtius: Ber. 16, 754.
[2]) Ann. Chem. 127, 97.
[3]) Das. 133, 100ff.

Digitized by Google

wasserstoffsaure Verbindung wurde von v. Schilling, Kraut und Hartmann durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glycin bei Gegenwart von absolutem Aethylalkohol erhalten. v. Schilling, welcher diesen Weg zur Darstellung des Glycocollmethyläther einschlug, vermuthete mit Recht, dass die erhaltene jodwasserstoffsaure Verbindung, welche dieselbe empirische Zusammensetzung ergab, wie die aus Jodäthyl, Glycin und absolutem Aethylalkohol erhaltene, der jodwasserstoffsaure Methyläther eines ausserdem am Stickstoffatom einfach methylirten Glycins sein müsse; Kraut und Hartmann wiesen indessen später nach, dass beide Verbindungen identisch und zwar jodwasserstoffsaurer Glycocolläther seien, indem bei der Einwirkung von Jodmethyl auf absoluten Aethylalkohol zunächst Umsatz in Jodäthyl und Methylalkohol eintritt.

Zur Identificirung dieser beiden Verbindungen des Aethylglycins und jenes postulirten Dimethylglycins diente ihnen die salzsaure Verbindung, welche sie durch Umsetzung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Chlorsilber darstellten. Sie geben ferner auch an[1]), das salpetersaure Salz in krystallinischem Zustande erhalten zu haben.

Während aus Jodäthyl und freiem Glycocoll unzweifelhaft Salze von Glycinäthyläther erhalten wurden, gelang es niemals, durch Einwirkung von Jodalkylen auf Glycinsilber — ein gewiss sehr nahe liegender Versuch — Glycocolläther oder ein Salz desselben darzustellen. Vielmehr verlief die Einwirkung des Jodalkyls auf Glycinsilber derart, dass zwar auch das Carboxyl, meistens aber gleichzeitig die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe alkylirt wurden, und diese Verbindungen ausserdem noch ein Molekül Jodalkyl addiren konnten. Auf diese Weise stellte Kraut durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycinsilber den Aethyläther des diäthylirten Glycocolls und die Verbindung dieses Körpers mit Jodäthyl dar.[2]) Aus Glycinsilber und Methyljodid wurde von demselben das Jodid des Betaïns erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. **133**, 103. Anmerkung.
[2]) Das. **182**, 172, 176.

Digitized by Google

Auch Heintz[1]) ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocollsilber, -kupfer oder -blei einen Aether des Glycocolls darzustellen. Ebenso wenig[2]) glückte es aber diesem Forscher, durch Einwirkung von Jodäthyl auf freies Glycocoll dasjenige krystallisirende Produkt zu erhalten, welches v. Schilling[3]) als Glycocolläther beschrieben hatte.

Bis zum Jahre 1876 waren demnach von Kraut und Hartmann von Glycocolläther derivaten die salzsaure, jodwasserstoffsaure und salpetersaure Verbindung des Aethyläthers untersucht worden, während v. Schilling den freien Glycocolläther als krystallisirte, alkalisch reagirende Verbindung beobachtete, aber niemals analysirte. Kraut und Hartmann gelang die Darstellung des freien Aethers aus den Salzen nicht, und ebensowenig war es, wie gesagt, Heintz gelungen, den Schilling'schen Versuch, den freien Aether darzustellen, mit Erfolg zu wiederholen.

Im Jahre 1882 nahm der eine von uns die Versuche zur Darstellung des Glycocolläthers von Neuem auf. Derselbe hatte nämlich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber näher studirt und gefunden, dass dabei, neben der Bildung von Hippursäure, noch eine ähnliche complexe Reaction verlaufe — hier natürlich unter Bildung mannigfaltiger zusammengesetzter Säuren — wie dieses bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Glycocollsilber ja auch der Fall ist. Das Glycinsilber scheint sich also in der That nicht dazu zu eignen, die Einführung von Alkylen, resp. Acidylen in einfacher, übersichtlicher Weise zu gestatten. Dasselbe hatte Heintz[4]) vom Kupfer- und Blei-, Dessaignes[5]) vom Zinksalz des Glycocolls nachgewiesen. Offenbar hat dieser complicirte Verlauf jener Reaction seinen Grund darin, dass die erwähnten Metalle, namentlich Silber, nicht Wasserstoffatome im Carboxyl, sondern im Amid des Glycins substituiren.

---

[1]) Ann. Chem. 146, 220.
[2]) Das. 146, 223. [3]) Das. 128, 100. [4]) Das. 146, 224.
[5]) Das. 87, 225.

Digitized by Google

Es sollten deshalb Alkalisalze zu dieser Reaction herangezogen werden, weil man erwarten durfte, dass Natrium oder Kalium jedenfalls die Carboxylgruppe befriedigen würden, Glycinkalium also, der Einwirkung von Jodalkylen unterworfen, mit grösserer Wahrscheinlichkeit normalen Glycocoläther entstehen lassen würde, wie die am Stickstoff substituirten Verbindungen des Glycocolls mit Schwermetallen.

Indessen ergab sich die merkwürdige Thatsache, dass von den Salzen des Glycocolls weder die mit Natrium und Kalium, noch mit Baryum, noch mit Thallium im krystallinischen Zustande erhalten werden konnten[1]), ja dass sogar das Zinksalz[2]), dessen Element den Schwermetallen beträchtlich näher steht, in wässriger Lösung durch Kochen schon wieder in seine Componenten zerfällt, Beobachtungen, welche früher von Horsford[3]) und Dessaignes[4]) gemachten direct widersprachen. Da demnach keine für die Einwirkung von Jodmethyl im gewünschten Sinne geeigneten Salze des Glycocolls erhalten werden konnten, die freien Aether ferner nach der Beobachtung von v. Schilling sowohl, wie von Kraut und Hartmann ausserordentlich unbeständiger Natur sein sollten, so versuchte der eine von uns die Amidogruppe des Glycocolls zunächst durch ein möglichst einfach zusammengesetztes Säureradical zu schützen, um durch Aetherificirung des nun erhaltenen Acidylglycins einen substituirten Glycinäther darzustellen, dessen Eigenschaften einerseits dem nicht substituirten Glycinäther in manchen Beziehungen nahe stehen mussten, von welchem man andrerseits aber eventuell durch nachträgliche Eliminirung des sauren Substitutes zum freien Glycinäther selbst gelangen konnte.

Der eine von uns stellte deshalb zunächst das schon von Kraut und Hartmann[5]) aus Glycinsilber und Acetylchlorid nach Analogie der Dessaignes'schen Hippursäuresynthese aus Glycinzink und Benzoylchlorid gewonnene Acetylglycocoll von Neuem dar. Nachdem sich indessen dabei ergeben hatte, dass auch hier das Silbersalz des Gly-

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 158. [2]) Das. **26**, 162.
[3]) Ann. Chem. **60**, 33. [4]) Das. **82**, 236. [5]) Das. **133**, 105.

Digitized by Google

cins einen zum grössten Theil sehr complexen Verlauf der Reaction bewirkte, gelang es ihm in der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freies Glycocoll eine sehr bequeme Methode zur leichten und ergiebigen Darstellung von Acetylglycin aufzufinden. Unterwarf man letzteres nun der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure, so war zu erwarten, dass die jetzt geschützte Amidogruppe des Glycins eine glatte Bildung von Acetamidoessigäther gestatte, während man bei dem analogen Versuche mit freiem Glycin noch zweifelhaft sein konnte, ob die Einwirkung eines Gemisches von Alkoholen und Mineralsäuren nicht in ähnlicher Weise wieder eine gleichzeitige Alkylirung am Stickstoff veranlassen würde, wie dieses ja bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Glycinsilber oder auf freies Glycin thatsächlich der Fall ist. Letzterer Versuch, das Glycin und überhaupt eine Amidosäure auf dem so selbstverständlich gegebenen Wege mit Alkohol und Mineralsäuren zu ätherificiren, scheint merkwürdiger Weise vor dem Jahre 1882 niemals gemacht worden zu sein, obwohl derselbe in jedem Falle unmittelbar und quantitativ, wie aus den späteren Beobachtungen des einen von uns hervorgeht, hätte zum Ziele führen müssen.

Eines einzigen, leider unverstandenen und von späteren Forschern unbemerkt gebliebenen alten Versuches von Horsford[1]) wird im Weiteren noch gedacht werden.

Der Versuch, Acetylglycin auf dem erwähnten Wege zu ätherificiren, gelang vollkommen.

Die Acetursäureäther wurden als unzersetzt siedende, krystallinische Substanzen erkannt und beschrieben.[2]) Letztere Thatsache legte die Vermuthung nahe, dass auch die Aether des Glycocolls selbst, wenn es einmal gelang dieselben im freien Zustande darzustellen, viel grössere Beständigkeit besitzen würden, als man nach jener einzigen vorher erwähnten Beobachtung von v. Schilling erwarten musste. Die Aether der Hippursäure, des Benzoylglycocolls, sieden unter völliger Zersetzung, die des Acetylglycocolls dagegen destilliren bei

[1]) Ann. Chem. 60, 20.
[2]) Ber. 17, 1664.

Digitized by Google

gewöhnlichem Luftdrucke unverändert über, von dem Glycocoläther selbst durfte man ein Gleiches erwarten.

Um die Acetylgruppe aus diesen Aethern wieder zu eliminiren, erhitzte der eine von uns die salzsaure, alkoholische Lösung derselben und fand, dass hierbei in der That die Verbindung nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.NH.CH_2.COO.C_2H_5 + C_2H_5.OH + HCl = HCl.NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + CH_3.COO.C_2H_5$$

ein Molekül Alkohol aufnahm, dass die Acetylgruppe als Essigäther abgespalten wurde, und nach dem Eindampfen die berechnete Menge an salzsaurem Glycinäther zurückblieb.

Dieser Körper war identisch mit dem von Kraut aus Glycocoll, Jodäthyl und Alkohol, und Umsatz des jodwasserstoffsauren Salzes mittelst Chlorsilber erhaltenen Produktes von der Zusammensetzung $C_4H_9NO_2.HCl$.[1])

Nach diesen Resultaten lag nichts näher, als das Glycocoll selbst mit Alkohol und Salzsäure zu ätherificiren, Versuche, welche vollständig und ausserordentlich leicht zum Ziele geführt haben, ja es ergab sich, dass man nur das so bequem zu erhaltende salzsaure Glycocoll in Alkohol zu suspendiren und Salzsäuregas einzuleiten brauchte, um salzsauren Glycocoläther, je nach der Natur des angewandten Alkohols, in berechneter Menge zu erhalten.

Der eine von uns brachte eine concentrirte Lösung dieser salzsauren Verbindungen mit der berechneten Menge Silberoxyd zusammen, schüttelte die Lösung mit Aether aus und erhielt nach dem Trocknen mittelst kohlensauren Kalis und Verdunsten des Aethers durch trockne Luft ein farbloses, stark basisches, flüchtiges Oel von eigenthümlichem, an Cacao erinnerndem Geruch.[2]) Wurde dasselbe mit sehr verdünnter Salzsäure eingedampft, so resultirte salzsaurer Glycocoläther vom Schmelzpunkt 144° ohne Nebenprodukte. Es war somit ein Beweis dafür geliefert, dass die mittelst Silberoxyd abgeschiedene Base in der That ein Glycocoll

[1]) Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 144°, nicht bei 137°.
[2]) Ber. 16, 754.

Digitized by Google

repräsentirte, in welchem an Stelle von einem Wasserstoffatom Aethyl getreten war. Die Methode, dieses Oel aus der salzsauren Verbindung abzuscheiden, wurde später dadurch beträchtlich verbessert[1]), dass man die Gegenwart von Wasser völlig ausschloss, indem salzsaurer Glycinäther mit Silberoxyd in trocknem Aether suspendirt, einige Stunden geschüttelt, filtrirt und die ätherische Lösung über Baryumoxyd getrocknet wurde. Der Siedepunkt der Base lag bei 149°.

Da ein von Heintz[2]) aus Chloressigsäure und Aethylamin dargestelltes Monoäthylglycocoll ganz andere Eigenschaften besitzt, indem dasselbe in zerfliesslichen Blättern krystallisirt, die über 160° unter Zersetzung schmelzen, so durfte man annehmen, dass das erhaltene Oel wirklich Glycinäthyläther sei, trotzdem diese Verbindung gänzlich verschieden von dem von v. Schilling als Glycinäthyläther beschriebenen Körper war, sowohl was dessen physikalische Eigenschaften, als auch dessen chemisches Verhalten betrifft.

Die Annahme Kraut's[3]), dass die Aether des Glycocolls, aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden, sofort in Glycocoll und den betreffenden Alkohol zerfallen, konnte nicht bestätigt werden. Der freie Glycinäther schien zwar eine unbeständige Verbindung zu sein, er zersetzte sich indessen nicht unter Rückbildung von Glycocoll bei Gegenwart von Wasser, sondern zerfiel nach der Gleichung:

$$NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5 = NH . CH_2 . CO + C_2H_5 . OH$$

in Glycocollanhydrid und Alkohol.

Ausserdem wurde bei dieser Zersetzung noch das Auftreten einer stickstoffreichen, in kaltem Wasser schwer löslichen, hoch schmelzenden Base beobachtet, welche die Biuretreaction giebt.

Darstellung von salzsaurem Glycocoll aus Hippursäure.

In einem grossen Kolben werden 500 Grm. Hippursäure mit 2 Liter concentrirter, reiner Salzsäure 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist die

[1]) Ber. 17, 957. Anmerkung. [2]) Ann. Chem. 129, 35; 132, 1.
[3]) Das. 177, 267.

Digitized by Google

Operation vollständig beendet. Ein grosser Ueberschuss von Salzsäure ist nothwendig, um die nach einigem Kochen sich ölig ausscheidende Benzoësäure wieder grösstentheils in Lösung zu bringen. Bei geringerer Flüssigkeitsmenge sammelt sich letztere in geschmolzenem Zustande als dunkel gefärbte, dichte Schicht auf der Oberfläche der wässrigen Lösung an und veranlasst häufig ein derartiges Stossen des Kolbeninhalts, dass unter Umständen der ganze Inhalt mit einem Male explosionsartig herausgeschleudert werden kann. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Benzoësäure abfiltrirt, letztere zerkleinert und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Das erhaltene Filtrat wird auf etwa $^1/_2$ Liter eingedampft und behufs Entfernung noch vorhandener, gelöster Benzoësäure mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Aether getrennte Lösung wird weiter auf dem Wasserbade concentrirt, bis dieselbe in der Wärme anfängt, fest zu werden. Man lässt nun einige Stunden erkalten, presst den festen Krystallkuchen von salzsaurem Glycin in einem Trichter über Glaswolle gut ab und wäscht mit absolutem Alkohol zwei bis drei Mal aus. Das schneeweisse, grob krystallisirte Produkt besteht aus ganz reinem salzsaurem Glycin.

Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen bei der angegebenen weiteren Behandlung wiederholt neue Mengen an salzsaurem Glycin, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol sofort rein erhalten werden können. Erst die letzten sehr geringen Mengen Mutterlauge werden dunkelroth gefärbt. Aus denselben können aber immer wieder, falls man das Eindampfen jedesmal nur so weit treibt, bis ein Tropfen Flüssigkeit an einem Glasstabe nach dem Herausnehmen eben krystallinisch erstarrt, kleine Mengen an reiner Substanz gewonnen werden, da alle Verunreinigungen durch Alkohol von den Krystallen vollständig entfernt werden.

Die Ausbeute beträgt bis zu 90% der Theorie.

Digitized by Google

Darstellung von salzsaurem Glycinäther aus salzsaurem Glycocoll.

Zur Darstellung von salzsaurem Glycinäther aus salzsaurem Glycin eignet sich am besten folgendes Verfahren: 100 Grm. fein zerriebenes Salz werden in etwa $^1/_2$ Lit. absolutem Alkohol suspendirt, und so lange getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich das salzsaure Glycin völlig gelöst hat. Das Auflösen unterstützt man durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Sobald die Auflösung eingetreten ist. ist auch die Aetherificirung vollständig beendet. Beim Abkühlen erstarrt die alkoholische Lösung völlig zu einer festen Masse weisser Krystallnadeln. Dieselben werden über Glaswolle abgepresst, zweimal mit wenig kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen, auf Thontellern an der Luft getrocknet und schliesslich auf dem Wasserbade in einer geräumigen Porcellanschale von jeder Spur noch anhaftender Salzsäure befreit. Die alkoholischen Mutterlaugen erstarren nach dem Eindampfen von Neuem und vervollständigen die Ausbeute an salzsaurem Glycinäther derart, dass man dieselbe als nahezu der theoretischen Menge entsprechend bezeichnen kann.

Diese Methode hat für die Darstellung sämmtlicher Aetherchlorhydrate des Glycins wie der übrigen fetten Amidosäuren Gültigkeit.[1])

Die Chlorhydrate der Glycinäther sind etwas hygroskopische Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, welche schon in kaltem Alkohol leicht löslich sind. Die meisten dieser Verbindungen zeigen einen scharfen Schmelzpunkt.

Glycinmethylätherchlorhydrat:

$$HCl.NH_2CH_2CO_2CH_3.$$

Grosse anisotrope Prismen, welche bei 175° schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Aethyläther. Giebt ein in orangegelben, grossen Tafeln sich ausscheidendes Platinsalz, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

---

[1]) Curtius: Ber. 17, 913.

Digitized by Google

0,2837 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 30,3 Ccm. N bei 24° und 716 Mm.; entspr. 0,03196 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_2H_5NO_2Cl$:		Gefunden:
N = 28	11,15% N	11,27% N

Glycinäthylätherchlorhydrat:

$$HCl.NH_2CH_2CO_2C_2H_5$$

schmilzt bei 144°. Lange, anisotrope, farblose Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Das Platinsalz krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und zwischen 211° und 212° schmelzen.

0,2784 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,3419 Grm. CO_2 und 0,1809 Grm. H_2O; entspr. 0,09324 Grm. C u. 0,02009 Grm. H.

0,2287 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 20,1 Ccm. N bei 7° und 721,5 Mm.; entspr. 0,02314 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,5293 Grm. gaben 0,5372 Grm. AgCl + 0,0068 Grm. Ag = 0,546242 Grm. AgCl.

0,7015 Grm gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,7150 Grm. AgCl + 005 Grm. Ag = 0,7216 Grm. AgCl.

Berechnet auf $C_4H_{10}NO_2Cl$:		Gefunden:	
C_4 = 48	34,43% C	34,10% C	—
H_{10} = 10	7,17 „ H	7,35 „ H	—
N = 14	10,03 „ N	10,12 „ N	—
O_2 = 32	22,92 „ O	22,89 „ O	—
Cl = 35,5	25,45 „ Cl	25,54 „ Cl	25,45 Cl
Mol.-Gew. = 139,5	100,00%	100,00%	—

Glycinallylätherchlorhydrat krystallisirt nur schwierig. Flimmernde Blättchen, welche zwischen 170° und 180° schmelzen. Ziemlich schwer in kaltem Alkohol löslich

Glycinamylätherchlorhydrat:

$$HCl.NH_2CH_2CO_2C_5H_{11}$$

blieb über Kali syrupös. Der Syrup gab mit Natriumnitrit Diazoessigsäureamyläther, woraus die angegebene Zusammensetzung des Chlorhydrates sich ergiebt.

Ueber die Stellung des Alkyls im Glycinäther.

Obwohl in der Entstehung von Diazoessigäther aus den beschriebenen Verbindungen ein directer Beleg dafür zu liegen scheint, dass bei der Einwirkung von Alkohol auf

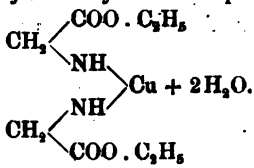
Digitized by Google

salzsaures Glycocoll die Carboxylgruppe wirklich alkylirt wird, da eine Wanderung des Alkyls aus der Amidogruppe zum Carboxyl bei diesem Processe höchst unwahrscheinlich ist, so war es doch wünschenswerth, womöglich weitere Beweise für die Stellung des Alkyls in diesen Verbindungen zu erbringen.

Da in den Verbindungen des Glycocolls mit Schwermetallen, von welchen eine grosse Reihe bekannt ist, das Metall höchst wahrscheinlich Wasserstoffatome des Amids ersetzt, da ja, wie bereits erwähnt wurde, der eine von uns[1]) nachgewiesen hat, dass Salze des Glycins mit Metallen der Alkalien und alkalischen Erden überhaupt nicht existiren, war zu erwarten, dass die Glycinäther sich mit Silber, Kupfer und ähnlichen Elementen vereinigen könnten. Diese Vermuthung wurde bestätigt, indem Aetherkupfersalze entstehen, wenn man salzsauren Glycinäther mit Kupferoxydhydrat behandelt.

Salzsaurer Glycinäther wird mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat längere Zeit gekocht. Das dunkelblau gefärbte Filtrat hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbad und schliesslich im Vacuum himmelblaue, warzenförmige Krystalldrusen, welche durch Umkrystallisiren aus kaltem Wasser gereinigt wurden.

Glycinäthylätherkupfer:



Krystallisirt aus Wasser in ultramarinblauen Tafeln, welche bei 120° anfangen Wasser zu verlieren. Bei 165° war das Salz erst wasserfrei, oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Verbindung ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

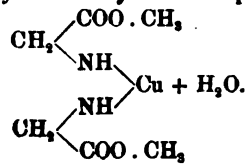
0,165 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 165° erhitzt 0,0180 Grm. H_2O und nach dem Glühen 0,04 Grm. CuO, entsprechend 0,034 Grm. Cu.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Berechnet auf $C_8H_{16}N_2O_4Cu+2H_2O$:		Gefunden:
Cu = 63,4	20,89 % Cu	20,60 % Cu
$2H_2O$ = 36	11,53 „ H_2O	10,96 „ H_2O

Glycinmethylätherkupfer:



Krystallisirt aus Wasser in himmelblauen Nadeln, welche bei 100° anfangen Wasser zu verlieren und bei 150° wasserfrei sind. Ueber 150° tritt Zersetzung ein. Die Krystalle sind in kaltem Wasser leicht löslich.

0,290 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 150° erhitzt 0,0250 Grm. H_2O und nach dem Glühen 0,09 Grm. CuO, entsprechend 0,0718 Grm. Cu.

Berechnet auf $C_6H_{12}N_2O_4Cu+H_2O$:		Gefunden:
Cu = 63,4	24,63 % Cu	23,76 % Cu
H_2O = 18	6,99 „ H_2O	8,62 „ H_2O.

Aus der Bildung dieser Kupfersalze geht hervor, dass die Aether des Glycins wie das Glycocoll selbst die Fähigkeit besitzen, sich mit Säuren und mit Basen zu vereinigen. Die letztere Eigenschaft spricht sowohl dafür, dass die Substitution durch Schwermetalle im Glycocoll selbst in der Amidgruppe stattfindet, als auch, dass salzsaures Glycin durch Alkohol wirklich im Carboxyl äthylirt wird.

Für den letzteren Umstand haben wir noch einen weiteren Beweis dadurch zu erbringen versucht, dass salzsaurer Glycinäther mit Basen der Destillation unterworfen wurde.

Glycocoll liefert bei der Destillation mit Aetzbaryt bekanntlich neben Kohlensäure nicht unbeträchtliche Mengen von Methylamin. Dieser Zerfall in Methylamin und Kohlensäure ist indessen keineswegs ein glatter. Es entstehen neben viel Ammoniak, auch hochsiedende, roth gefärbte Basen, welche unerträglichen Geruch besitzen. Falls das äthylirte Glycocoll analoge Reaction zeigte, musste, wenn die Aethylirung sich am Stickstoff vollzogen hatte, nach der Gleichung:

Digitized by Google

$$C_2H_5.NH.CH_2.COOH = C_2H_5.NH.CH_3 + CO_2,$$

d. h. Aethylmethylamin, entstehen. Lag aber wirklich Glycinäther vor, so durfte man erwarten, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 = NH_2.CH_2.C_2H_5 + CO_2$$

verlaufen, demnach Propylamin überdestilliren würde. Das Experiment hat die letztere Vermuthung vollkommen bestätigt.

Glycinäthylätherchlorhydrat zerfällt, mit wasserfreier Soda destillirt, unter Abscheidung von Chlornatrium in Normal-Propylamin und Kohlensäure.

Trockner salzsaurer Glycocoläther wird mit der vierfachen Menge wasserfreier Soda innig gemengt und in einer Retorte der trocknen Destillation unterworfen. Schon bei sehr gelindem Erhitzen destillirten in die gekühlte Vorlage beträchtliche Mengen einer öligen, aminartig riechenden Flüssigkeit über. Man setzt die Operation so lange fort, bis die weisse Masse in der Retorte roth geworden ist, eine Farbenwandlung, welche sich von aussen her durch die ganze Menge der Substanz allmählich vollzieht. Infolge der mit übergehenden Kohlensäure erstarrt das Oel in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche das kohlensaure Salz der Base repräsentirt. Am Schlusse der Operation gehen kleine Mengen derselben rothen, öligen Basen über, welche man auch bei der Zersetzung von Glycocoll mit Aetzalkalien beobachtet.

Der Inhalt der Vorlage wird in viel Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die dunkel violettroth gefärbte, krystallinische Masse wird durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene Produkt scheidet sich aus Wasser in langen, spiessigen Krystallen aus, welche bei 157°—158° schmelzen. Der Schmelzpunkt des salzsauren Normalpropylamins liegt nach den Angaben von Topsoë bei 155°—158°.

Die Analyse bestätigte die erwarte Zusammensetzung.

0,1180 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben mit $AgNO_3$ gefällt: 0,1769 Grm. AgCl, entsprechend 0,04358 Grm. Cl.

Digitized by Google

0,1672 Grm. Substanz gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 15° und 740 Mm. 21 Ccm. N, entsprechend 0,02393 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1095 Grm. Substanz gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,150 Grm. CO_2 und 0,0995 Grm. H_2O, entsprechend 0,04093 Grm. C und 0,0110 Grm. H.

Berechnet auf $HCl.NH_2.C_3H_7$:		Gefunden:
N = 14	14,65 % N	14,31 % N
C_3 = 36	37,69 „ C	37,37 „ C
H_{10} = 10	10,46 „ H	10,04 „ H
Cl = 35,5	37,20 „ Cl	36,94 „ Cl.
Mol.-Gew. = 95,5	100,00 %	98,66 %

Das bei der Destillation erhaltene Produkt ist also zweifellos salzsaures Propylamin.

Der Process verläuft demnach wirklich im Sinne der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COOC_2H_5 = NH_2.C_3H_7 + CO_2.$$

Destillirt man salzsauren Glycocolläther dagegen mit Natronkalk, so tritt der Stickstoff vollständig als Ammoniak aus.

Salzsaurer Glycinmethyläther müsste sich bei der Destillation mit Soda ganz analog in Aethylamin und Kohlensäure umsetzen:

$$NH_2.CH_2.COO.CH_3 = NH_2.CH_2.CH_3 + CO_2.$$

Die Reaction verläuft in der That im Sinne dieser Gleichung, indessen viel weniger glatt, indem gleichzeitig sehr viel Ammoniak entsteht, so dass es sehr schwer ist, das salzsaure Aethylamin rein zu gewinnen. Da man aber durch Aetherificiren von Glycocoll mit anderen höheren Alkoholen die verschiedenen salzsauren Glycinäther erhalten kann, so ist durch die Destillation dieser salzsauren Aether mit Soda ein Mittel gegeben, um auf anderem Wege häufig schwer zugängliche primäre Amine nach Belieben darzustellen.

Darstellung des freien Glycinäthers.

In den Säuresalzen der Glycocolläther sind Säure und Base ungemein innig mit einander verbunden. Neutralisirt man die salzsaure Lösung mit Soda in der Kälte bis zur

Digitized by Google

alkalischen Reaction, so scheidet sich beim Eindunsten der salzsaure Aether zum grössten Theil unverändert wieder aus. Derselbe krystallisirte aus Sodalösung in langen, centimeterdicken Prismen, welche bei 144° schmolzen.

Versucht man den Aether mit kaltem, wässrigem Alkali abzuscheiden, so erhält man beim Ausschütteln mit Aether nur geringe Ausbeute. Einerseits wird hier der grösste Theil des Aethers schon in der Kälte verseift, andererseits wird derselbe, da er in wässrigen Flüssigkeiten leicht löslich ist, der letzteren durch Aether nur in geringem Maasse entzogen. Der eine von uns hat deshalb schon Silberoxyd angewandt, um die Chlorhydrate zu zerlegen[1]), und zwar gelingt diese Zerlegung am besten, wenn man die Gegenwart von Wasser thunlichst vermeidet. Dieses gelingt, wie wir gefunden haben, am zweckmässigsten nach folgender Methode, welche zur Abscheidung des Aethyl- wie des Methyläthers in gleicher Weise anwendbar ist:

50 Grm. durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten und durch Trocknen bei 100° von jeder Spur überschüssiger Salzsäure befreiten salzsauren Glycinäthers werden mit 41,5 Grm. (für den salzsauren Methyläther mit 45,5 Grm.) ganz reinem trocknem Silberoxyd in fein zerriebenem Zustande in einen Schüttelcylinder von $^1/_2$ Lit. Inhalt gebracht und 300 Ccm. trockner, reiner Aether zugegeben. Schüttelt man die Masse mit dem Aether einige Zeit, so beginnt die Abscheidung von Chlorsilber, während aller in Freiheit gesetzte Glycinäther von dem Lösungsmittel aufgenommen wird. Die Vollendung der Operation nimmt kaum mehr als zwei Stunden in Anspruch. Hat die Abscheidung des Chlorsilbers nach etwa halbstündigem Schütteln einmal begonnen — man erkennt dies daran, dass die anfangs pulverigen, festen Bestandtheile des Cylinderinhaltes zähe an der Glaswandung zu haften beginnen — so geht dieselbe bei weiterem Schütteln sehr rasch ihrem Ende entgegen.

Der ganze Inhalt des Cylinders wird auf ein geräumiges Filter gebracht und das zurückbleibende Chlorsilber mit reinem Aether mehrmals ausgewaschen.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Da bei dem Processe:

$$2HCl.NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + Ag_2O = 2NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + 2AgCl + H_2O,$$

Wasser entsteht, wird die sehr verdünnte ätherische Lösung am besten über Baryumoxyd — kohlensaures Kali und Aetzkali eignen sich weniger gut zum Trocknen — mehrere Tage stehen gelassen.

Die ätherische Lösung wird nun, nachdem man das Baryumoxyd sorgfältig abfiltrirt hat, abdestillirt. Beim Concentriren der Lösung beobachtet man die Ausscheidung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Chlorsilber, welches der Glycocoläther in ziemlicher Menge aufzulösen im Stande ist. Man unterbricht das Abdestilliren daher am besten, wenn der grösste Theil des Lösungsmittels übergegangen ist, lässt einen Tag stehen und filtrirt die vom ausgeschiedenen AgCl trübe gewordene Flüssigkeit noch einmal, ehe man den Glycinäther selbst fractionirt.

Zu erwähnen ist noch, dass jeder Ueberschuss von Silberoxyd zu vermeiden ist, da sich sonst ein Silbersalz des Glycinäthers bildet, aus welchem durch Zerlegen mit H_2S kein Aether regenerirt werden kann, da letzterer dabei sich schnell unter Bildung von Glycocoll zersetzt.

Der vom Lösungsmittel thunlichst befreite Glycinäther wird durch Destillation gereinigt, und zwar am besten bei vermindertem Luftdruck. Der Aethyläther geht auch bei gewöhnlichem Luftdruck nahezu vollständig unzersetzt über. Der Methyläther muss dagegen im Vacuum fractionirt werden, falls man eine gute Ausbeute erzielen will. Das Thermometer steigt nach dem Verdunsten der letzten Spuren des Lösungsmittels rasch in die Höhe und bleibt constant, bis der letzte Tropfen übergegangen ist, ein Beweis, dass das Silberoxyd keine secundäre Reaction bei der Bildung des Glycinäthers veranlasst. Im Fractionskölbchen bleibt eine kleine Menge einer festen, röthlich gefärbten Masse zurück, welcher später noch gedacht werden soll. Die Ausbeute an reinem Aether beträgt bis 80%.

Glycocoläthyläther, $NH_2.CH_2.COO.C_2H_5$, bildet eine wasserhelle, stark basische Flüssigkeit, welche unter

Digitized by Google

748 Mm. Druck bei 148°—149°, unter 40 Mm. Druck bei 65° unzersetzt siedet. Dieselbe ist mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn etc. ebenso wie mit Wasser mischbar und besitzt einen eigenthümlichen aminartigen Geruch, welcher an frischen Cacao erinnert. Die Dämpfe riechen stechend. Glycocoläther ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, bildet mit Salzsäuregas dicke weisse Nebel und zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an. Beim Stehen an der Luft und in geschlossenen Gefässen verwandelt sich der Aether in eine feste weisse Masse, auf die wir im Weiteren noch zurückkommen werden. Mit reinem Aether verdünnt, lässt er sich in ganz reinem Zustande indessen längere Zeit aufbewahren. Der reine Aether wird bei −20° noch nicht fest.

1. 0,2575 Grm. Substanz gaben mit CuO im Sauerstoffstrome verbrannt 0,445 Grm. CO_2 und 0,2105 Grm. H_2O, entsprechend 0,1213 Grm. C und 0,02338 Grm. H.

2. 0,279 Grm. gaben mit CuO im Sauerstoffstrome verbrannt 0,480 Grm. CO_2 und 0,2254 Grm. H_2O, entsprechend 0,1309 Grm. C und 0,02504 Grm. H.

0,3305 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 744 Mm. 41 Ccm. N, entsprechend 0,04566 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $NH_2.CH_2.COO.C_2H_5$:		Gefunden:	
		1.	2.
$C_4 = 48$	46,60 % C	47,10 % C	46,91 % C
$H_9 = 9$	8,73 „ H	9,08 „ H	8,97 „ H
$O_2 = 32$	31,08 „ O	—	13,81 „ N
$N = 14$	13,59 „ N	—	30,31 „ O
Mol.-Gew. = 103	100,00 %		100,00 %

Glycinmethyläther, $NH_2.CH_2.COO.CH_3$, bildet wie der Aethyläther eine wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 50 Mm. Druck bei 54° unzersetzt, bei gewöhnlichem Luftdruck gegen 130° unter stärkerer Zersetzung als der Aethyläther siedet. Der Methyläther ist in allen seinen Eigenschaften dem Aethyläther so ähnlich, dass beide kaum von einander unterschieden werden können.

0,127 Grm. wurden mit CuO verbrannt und gaben 0,0872 Grm. H_2O und 0,187 Grm. CO_2, entsprechend 0,00968 Grm. H u. 0,051 Grm. C.

0,096 Grm. wurden mit CuO verbrannt und gaben bei 18° und 744 Mm. 13 Ccm. N, entsprechend 0,01469 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Digitized by Google

Berechnet auf $NH_2 . CH_2 . COO . CH_3$:		Gefunden:
$C_3 = 36$	40,44 % C	40,15 % C
$H_7 = 7$	7,86 „ H	7,62 „ H
$O_2 = 32$	35,98 „ O	36,93 „ O
$N = 14$	15,72 „ N	15,30 „ N
Mol.-Gew. = 89	100,00 %	100,00 %

Zu den Analysen wurde die frisch destillirte Substanz in Glaskügelchen eingeschmolzen. Schon nach wenig Tagen ist der Inhalt in eine feste weisse Masse verwandelt. Analysirt man den Inhalt eines solchen Kügelchens sofort nach dem Einfüllen oder nach längerem Liegen, so werden dieselben Zahlen erhalten.

Bestimmung der Dampfdichte vom Glycinäthyläther. — Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach Hofmann im Amylalkoholdampf ausgeführt.[1]) Man muss zu den Dampfdichtebestimmungen die Aether unmittelbar vor der Operation noch einmal fractioniren, weil, wenn man das gefüllte Gläschen, ehe der Inhalt verdampft wird, einige Stunden stehen lässt, nach dem Vergasen bereits Spuren polymerisirter Substanz zurückbleiben.

1. P = 0,071 Grm.
V = 77 Ccm.
B = 233,3 Mm.
(corr.)

2. P = 0,072 Grm.
V = 78,2 Ccm.
B = 229,5 Mm.
(corr.)

Gefunden:	I.	II.	Berechnet auf $C_4H_9NO_2$:
Dichte . . .	3,45	3,48	3,57
Mol.-Gew. . .	99,63	100,70	103,00.

Die Zusammensetzung und Molekulargrösse des Glycinäthyläthers wird demnach durch die Formel:

$$C_4H_9NO_2 = NH_2 . CH_2 . COO . C_2H_5$$

ausgedrückt.

Die vorhin erwähnte Eigenschaft des freien Glycinäthers, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, hat den einen

[1]) Die Dichtebestimmungen wurden im hiesigen physikalischen Laboratorium mit der gütigen Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Wiedemann ausgeführt.

Digitized by Google

von uns zu einer Beobachtung[1]) veranlasst, welche nicht mehr bestätigt werden konnte. Derselbe fand, dass Glycinäther durch starke Säuren Kohlensäure abspalte. Als er eine salpetersaure Silberoxydlösung zu der Auflösung von Glycinäther in Wasser fügte, wurde ein dichter Niederschlag von kohlensaurem Silber ausgeschieden.

Wir haben diese Versuche mit frisch destillirtem Glycinäther noch einmal wiederholt und in beiden Fällen keine Abspaltung von CO_2 beobachten können. Lässt man den Aether dagegen einige Zeit an der Luft stehen und versetzt hierauf mit $AgNO_3$, so beobachtet man eine Abscheidung von Ag_2CO_3, ein Beweis, dass der Aether lebhaft Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Concentrirte Mineralsäuren wirken schon in der Kälte verseifend auf Glycinäther ein, gerade wie wässriges Alkali, während verdünnte Mineralsäuren die betreffenden sauren Aethersalze vollkommen regeneriren. Dieser letztere Umstand wurde als erster Beweis dafür erbracht, dass die bei 149° siedende Flüssigkeit in der That Glycocoläther ist. Die Krystalle, welche man beim Eindampfen mit sehr verdünnter Salzsäure gewinnt, haben, ohne umkrystallisirt zu werden, den scharfen Schmelzpunkt 144°.

Eine Chlor- und Stickstoffbestimmung der regenerirten Substanz ergab:

0,5293 Grm. gaben mit $AgNO_3$ in wässriger Lösung gefällt 0,5462 Grm. AgCl, entsprechend 0,1390 Grm. HCl.

0,2287 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 7° und 721,5 Mm. 20,1 Ccm. N, entsprechend 0,02314 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $HCl . NH_2 . CH . COO . C_2H_5$:		Gefunden:
N = 14	10,03 % N	10,12 % N
Cl = 35,5	25,45 „ Cl	25,54 „ Cl.

Versetzt man freien Glycinäther dagegen mit concentrirter Salzsäure, so erhitzt sich die Masse stark unter Ausstossung dicker weisser Dämpfe; der Rückstand besteht nach dem Eindampfen aus reinem Glycinchlorhydrat.

Glycinäther, in wenig Wasser gelöst, wurde mit einer concentrirten Lösung von $AgNO_3$ versetzt; da keine Aus-

[1]) Ber. 17, 755.

Digitized by Google

scheidung sich zeigte, wurde die Flüssigkeit mittelst H_2S wieder vom Silber befreit und zur Trockne verdampft. Der weisse, schön krystallisirte Rückstand schmolz bei 145° unter starker Zersetzung. Salpetersaures Glycin schmilzt nach Franchimont[1]) unter Gasentwicklung gegen 145°. Dampft man Glycinäther mit verdünnter Salpetersäure ein, so wird ebenfalls salpetersaures Glycocoll, vom Schmelzpunkt 145° erhalten.

Obwohl sich die Angabe des einen von uns, dass Glycocoläther auf Zusatz von Mineralsäuren CO_2 abspaltet, nicht bestätigt hat, so ist es doch bemerkenswerth, dass man, abgesehen vom Erhitzen von Glycinderivaten für sich oder mit Alkalien, einige Reactionen kennt, nach denen man CO_2 aus dem Glycocollmolekül eliminiren kann.

Horsford[2]) hat schon gefunden, dass, wenn man Chlorgas durch eine wässrige Lösung von Glycin leitet, Kohlensäure entweicht. In der That geht hierbei CO_2 in Strömen fort unter gleichzeitiger Bildung von sehr viel Chlorammonium. — Curtius und Lederer[3]) haben ferner vor Kurzem gefunden, dass Glycocoll beim Erhitzen mit aromatischen Aldehyden bis zum Siedepunkt der letzteren ebenfalls Kohlensäure abspaltet.

Ueber den freiwilligen Zerfall des Glycocolläthermoleküls; Bildung von Glycocollanhydrid.

Ueberlässt man reinen Glycinäther in zugeschmolzenem Rohre sich selbst, so verwandelt er sich innerhalb weniger Tage in eine feste, weisse, mikrokrystalline Masse. Dieselbe reagirt stark alkalisch und ist dadurch ausgezeichnet, dass sie, in wenig kochendem Wasser gelöst, mit Fehling'scher Lösung versetzt eine tief violettrothe, in viel Wasser gelöst eine hell zwiebelrothe Färbung giebt, eine Erscheinung, welche mit der sogenannten „Biuretreaction" vollständig übereinstimmt. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung

[1]) Beilstein, Handb. d. organ. Chem. 1886, 1, 951.
[2]) Ann. Chem. 60, 43.
[3]) Ber. 19, 2462.

Digitized by Google

verändern sich die aufgetretenen Farbenerscheinungen nicht weiter, es tritt keinerlei Reduction des Kupfersalzes ein. Der frisch destillirte Glycinäther zeigt keine Biuretreaction. Die scheinbar feste weisse Masse enthält indessen selbst nach mehreren Tagen immer noch kleine Mengen von unzersetztem Glycinäther, welchen man durch Erhitzen auf 150° abdestilliren kann. Lässt man die „Polymerisation" des Aethers, wie man diese Erscheinung nennen könnte, sich im zugeschmolzenen Rohr vollziehen, so ist nach dem Oeffnen kein Druck vorhanden, und die Analyse des Röhreninhaltes ergiebt noch die Zusammensetzung des freien Glycinäthers. Während demnach keine Gasentwicklung bei dem Processe stattfindet, wird jedoch Alkohol und sehr wahrscheinlich auch Wasser abgespalten, denn die auf Thon getrocknete rohe Masse giebt bei der Analyse von der Zusammensetzung des Aethers sehr abweichende Zahlen. Letztere lassen indessen auf keine einfache, einheitliche Substanz schliessen, obwohl sie denjenigen nahe kommen, welche man bei der Verbrennung des Glycinanhydrids, $CH_2.NH.CO$, erhält.

0,109 Grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,1690 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O, entsprechend 0,04609 Grm. C und 0,00727 Grm. H.

0,117 Grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 24° und 745 Mm. 24,5 Ccm. N, entsprechend 0,024157 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $CH_2.NH.CO$:	Gefunden:
42,10% C	42,28% C
5,26 „ H	6,67 „ H
24,56 „ N	20,64 „ N

Es findet indessen hier keineswegs nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.COO.C_2H_5 = NH.CH_2.CO + C_2H_5OH,$$

eine glatte Spaltung von Glycocoläther in Alkohol und Glycinanhydrid statt, welche sofort eintritt, wenn man den in Wasser gelösten Aether einige Zeit stehen lässt, sondern die zunächst erhaltene Masse besitzt wesentlich andere Eigenschaften, wie schon aus der Biuretreaction ersichtlich ist, welche das Anhydrid ebenso wenig wie das Glycin und dessen Aether giebt.

Digitized by Google

Am zweckmässigsten erhält man diese „Biuretbase", wie der eine von uns früher den Körper genannt hat, aus dem Aether dadurch, dass man das frisch destillirte Oel mit dem gleichen Volumen trockenen Chloroforms versetzt, etwa eine Woche an einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rückflusskühler digerirt und die feste weisse Masse mit Aether auswäscht. Dieselbe stellt ein zartes, weisses Pulver dar, welches sich im Schmelzröhrchen bereits bei 150° dunkler färbte, bei 160° zu schmelzen begann und bei 178° völlig mit gelber Farbe unter Zersetzung geschmolzen erschien. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer, in absolutem Alkohol sehr wenig löslich. Durch Kochen mit Wasser oder verdünntem Weingeist geht die farblose Base in Lösung, und zwar tritt dabei meist plötzlich rosenrothe Färbung der Flüssigkeit ein. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und geben intensive Biuretreaction.

Die Base wird jedoch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln sehr rasch zersetzt, was man daran erkennt, dass die Lösungen der ausgeschiedenen Produkte allmählich vollständig aufhören, die Biuretreaction zu zeigen. Es bildet sich Glycinanhydrid und daneben eine in schwer löslichen Flocken sich ausscheidende Substanz, welche nach dem Abfiltriren eine Gallerte bildet, die nach dem Trocknen wie Leim zusammenschrumpft und amorph ist. Die trockenen gelblichen Stückchen, die kaum mehr in Wasser löslich, quellen aber damit auf und färben sich, mit Fehling'scher Lösung übergossen, violettroth.

Derselbe Zerfall in Glycinanhydrid, $CH_2NH.CO$, und die amorphe gallertartige Substanz tritt auf Zusatz von HCl oder Platinchlorid zu der in warmem Wasser gelösten, frisch dargestellten Base, oder durch Kochen derselben mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$, nur noch viel schneller ein, als durch wiederholtes Lösen in Wasser. Die von der flockigen Substanz abfiltrirten Lösungen scheiden die im Weiteren beschriebenen Verbindungen von Glycinanhydrid mit HCl, Platinchlorid oder Kupfer aus.

Digitized by Google

Ueber Glycinanhydrid und seine Verbindungen.

Das Anhydrid des Glycocolls entsteht nach der Gleichung:

$$NH_2 . CH_2 . CO_2 . C_2H_5 = NH . CH_2 . CO + C_2H_5 . OH$$

dadurch, dass man Glycinäther mit etwa dem vierfachen Volum Wasser verdünnt einige Tage stehen lässt, worauf sich das schwer lösliche Anhydrid in Täfelchen ausscheidet.

Sehr bemerkenswerth erscheint, dass hier trotz der Gegenwart von Wasser keine Wasseraufnahme unter Glycocollbildung stattfindet. Der Zerfall des Aethers in Alkohol und Anhydrid ist indessen kein ganz glatter; nebenher wird thatsächlich unter Wasseraufnahme auch etwas Glycin gebildet, wie man sich durch Eindampfen der von den Anhydridkrystallen abfiltrirten Lösung überzeugen kann. Eine weit bessere Ausbeute an Anhydrid erzielt man, wenn man dasselbe während der Abscheidung des Glycinäthers aus den Chlorhydraten durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser sich bilden lässt.

Man setzt die berechnete Menge Silberoxyd zu einer mässig concentrirten, wässrigen Auflösung von salzsaurem Glycinäthyl- oder Methyläther, schüttelt, bis die Abscheidung von AgCl beendet ist und lässt das Ganze 24 Stunden stehen. Wasser und AgCl sind nun von einem dichten Brei von Glycinanhydridtäfelchen erfüllt.

Man filtrirt ab und zieht aus dem Chlorsilber das Anhydrid durch heisses Wasser, ohne viel zu kochen, aus, weil die Substanz durch anhaltendes Kochen mit Wasser sehr allmählich wieder in Glycocoll übergeführt wird. Aus den erkalteten Filtraten scheidet sich ganz reines Anhydrid aus.

Die Analysen wurden mit CuO im Sauerstoffstrom ausgeführt.

1. 0,2260 Grm. auf 100° erhitzte Substanz gaben mit CuO verbrannt bei 10° und 714 Mm. 49,2 Ccm. N, entsprechend 0,05531 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2708 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4178 Grm. CO_2 und 0,1290 Grm. H_2O, entsprechend 0,114 Grm. C und 0,01433 Grm. H.

2. 0,2520 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3912 Grm. CO entsprechend 0,1067 Grm. C.

Digitized by Google

3. 0,3110 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 721,5 Mm. und 7,5° 65,8 Ccm. N, entsprechend 0,07556 Grm. N bei 0° und 760 Mm.
0,3630 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5679 Grm. CO_2 und 0,1847 Grm. H_2O, entsprechend 0,1549 Grm. C und 0,02051 Grm. H.

Berechnet auf C_2H_3NO:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
$C_2 = 24$	42,10% C	42,07% C	42,34% C	42,43% C
$H_3 = 3$	5,26 „ H	5,29 „ H	—	5,62 „ H
$N = 14$	24,56 „ N	24,47 „ N	—	24,30 „ N
$O = 16$	28,08 „ O	28,17 „ O	—	27,65 „ O
57	100,00%	100,00%		100,00%

Glycinanhydrid ist nur in heissem Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird es nicht verändert. Erhitzt man das Anhydrid im Schmelzröhrchen, so tritt bei 245° Bräunung, bei 260° Schwärzung ein; bei 275° ist der Schmelzpunkt erreicht. Bei raschem Erhitzen im Reagensrohr schmilzt es dagegen zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt dann unzersetzt in schönen langen Nadeln.

Eine Dampfdichtebestimmung wurde nach V. Meyer's Methode im Schwefelbade auszuführen versucht. Es zeigte sich indessen, dass theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Kohle eingetreten war. Das Resultat ergab eine Molekulargrösse, welche dem einfachen Molekül näher stand, als dem doppelten, für welch' letzteres der hochliegende Schmelzpunkt der Substanz und ihr Widerstreben, sich durch Aufnahme von Wasser in Glycocoll zurückzuverwandeln, zu sprechen scheinen.

Verbindungen des Glycinanhydrids mit Basen, Säuren und Salzen.

Glycinanhydrid verbindet sich wie das Glycocoll mit Säuren, mit Schwermetallen und mit Salzen. Es reagirt nicht auf Lackmuspapier.

Löst man es in heissem Wasser auf und setzt Ammoniak zu, so scheidet sich nach dem Erkalten das unveränderte Anhydrid wieder aus; auch das Glycin verbindet sich ja nicht mit Alkalimetallen. Setzt man aber zu der wässrigen Lösung salpetersaures Silber und fügt hierauf

Digitized by Google

vorsichtig Ammoniak hinzu, so scheidet sich das schwer lösliche Silbersalz aus.

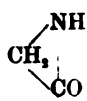
Glycinanhydridsilber, $N.Ag.CH_2.CO$, bildet ein lichtbeständiges, aus winzigen Nädelchen bestehendes Pulver, welches in heissem Wasser kaum löslich ist, durch anhaltendes Kochen mit Wasser aber unter Zersetzung und Schwärzung in Lösung geht, worauf sich aus dem Filtrate ein leicht lösliches Silbersalz in glänzenden Täfelchen abscheidet, welches sehr wahrscheinlich Glycocollsilber ist. Glycinanhydridsilber verzischt beim Erhitzen wie Schiesspulver. In Ammoniak und Salpetersäure ist es leicht löslich.

0,2187 Grm. bei 80° getrocknetes Salz hinterliessen durch Glühen 0,1433 Grm. Ag.

Berechnet auf $N.Ag.CH_2.CO$:		Gefunden:
Ag = 108	65,86 % Ag	65,51 % Ag

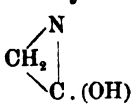
Ganz analog wie das Silbersalz wird auch eine schwer lösliche, hellblaue Kupferverbindung des Glycinanhydrids erhalten.

Die Eigenschaft, dass das Glycinanhydrid sich mit Silber und Kupfer, nicht aber mit Ammonium verbindet, macht es sehr wahrscheinlich, dass dieser Substanz die Constitution zukommt, welche durch die Formel:



ausgedrückt wird, in welcher also Silber das Wasserstoffatom der Imidogruppe ersetzen kann.

Denkbar wäre noch, dass die Abspaltung von 1 Mol. Wasser im Glycocollmolekül in der Weise zu Stande käme, dass die Constitution des Anhydrids durch die Formel:



wiedergegeben werden könnte. Letzterer Körper wäre als das Lactim, ersterer als das Lactam der Amidoessigsäure zu bezeichnen. Die Bildung von Säuresalzen und einem Platindoppelsalz sprechen dafür, dass in der Substanz noch

Digitized by Google

eine Imidogruppe vorhanden ist, dass die Substanz also das Lactam der Amidoessigsäure repräsentirt. Glycinanhydrid würde demnach zum Glycocoll in derselben Beziehung stehen, wie das Pseudoisatin zur Orthoamidobenzoylameisensäure oder Isatinsäure.

Horsford[1]) spricht schon in seiner ausgezeichneten Abhandlung über das Glycocoll, in welcher er eine Fülle von grösstentheils quantitativ durchgeführten Beobachtungen über den damals noch fast unbekannten Leimzucker und dessen Verbindungen niedergelegt hat, von einem wasserfreien Glycocoll, von welchem er ein Sulfat beschrieb und analysirte. Dasselbe hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}CH_2.NH.CO\\CH_2.NH.CO\end{matrix}\right\}SO_4H_2,$$

und ist also schwefelsaures Glycinanhydrid. Er gewann diesen Körper durch Einwirkung von H_2SO_4 auf eine verdünnte alkoholische Lösung von Glycocoll. Als er denselben Versuch mit alkoholischer Salzsäure anstellte, erhielt er, wie, obwohl er die Verbindung nicht analysirte, aus der Beschreibung[2]) unzweifelhaft hervorgeht, das Chlorhydrat des Glycinäthyläthers, welches Kraut 30 Jahre später zuerst auf anderem Wege wieder dargestellt hat. Auch schwefelsauren Glycinäther hat Horsford schon unter Händen gehabt und sogar analysirt.[3])

Sicher ist, dass man durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Glycin das Anhydrid der Verbindung erhalten kann. Wenn man Glycin in einem Strom von trocknem Salzsäuregas erhitzt[4]), geht Wasser fort; man erhält eine stark grün und braun fluorescirende Schmelze, aus welcher sich das Anhydrid jedoch nur unter Verlusten mit Silberoxyd isoliren lässt.

[1]) Ann. Chem. 60, 20.

[2]) Das. 60, 20.

[3]) Das. 60, 26.

[4]) In der ersten, nicht mehr in der zweiten Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie findet sich diese Angabe bereits. Ich habe dieselbe indessen nirgends in der Glycocollliteratur auffinden können.

Digitized by Google

Dieselbe Schmelze erhält man, wenn man fein gepulvertes Glycin mit Phenol kocht und gleichzeitig Salzsäuregas einleitet. Wenn man indessen die Horsford'sche Arbeit durchmustert, so ergiebt sich, dass diese Wasserentziehung im Glycocoll auch in wässriger Lösung schon durch Schwefelsäure und Salzsäure, wie es scheint sogar durch Oxalsäure, und durch Salze, wie primäres Kaliumsulfat, Chlorkalium, salpetersaures Silber, salpetersaures Kalium, hervorgerufen werden kann.

Horsford hat z. B. fünf verschiedene Verbindungen von Salzsäure mit Glycin, und von Schwefelsäure mit Glycin sogar deren sechs beschrieben und analysirt. Betrachtet man die scheinbar oft unverständlichen Formeln für diese Substanzen genauer, so ergiebt sich sofort, dass diese Salze Gemische von Säure-Glycinsalzen und Säure-Glycinanhydridsalzen in wechselnden Verhältnissen sind.

Horsford's Verbindungen des Glycins mit HCl und H_2SO_4.

I. Verbindungen mit H_2SO_4:	II. Verbindungen mit HCl:
1. $NH_2 . CH_2 . COOH . H_2SO_4$	1. $NH_2 . CH_2 . COOH . HCl$
2. — — —	2. $(NH_2 . CH_2 . COOH)_2 . HCl$
3. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_5\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} 2\,H_2SO_4$	3. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_5\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} \cdot 4\,HCl$
4. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_3\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} H_2SO_4$	4. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_3\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} 2\,HCl$
5. — — —	5. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)_2\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} 2\,HCl$
6. $\left.\begin{matrix}(NH_2 . CH_2 . COOH)\\ NH . CH_2 . CO\end{matrix}\right\} H_2SO_4$	6. — — —
7. $\left.\begin{matrix}NH_2 . CH_2 . COOH\\ (NH . CH_2CO)_2\end{matrix}\right\} H_2SO_4$	7. — — —
8. $(NH . CH_2 . CO)_2 . H_2SO_4$.	8. — — —

Von den Verbindungen entsprechen sich 1, 3, 4 in beiden Reihen vollkommen. 8 ist das erwähnte schwefelsaure Glycinanhydrid. — An Stelle des 8 entsprechenden salzsauren Glycinanhydrids erhielt Horsford, wie schon erwähnt, in Folge der Einwirkung von Alkohol salzsauren Glycinäther.

Digitized by Google

Salzsaures Glycinanhydrid erhält man aber in zarten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°—130°, wenn man das reine Anhydrid mit concentrirter Salzsäure kocht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in welchem es schwer löslich ist. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das HCl-Glycocoll, welch' letzteres erst gegen 180° schmilzt. — Salzsaures Glycinanhydrid wurde auch durch Verdunsten der in Wasser gelösten Biuretbase mit verdünnter Salzsäure erhalten und durch den Schmelzpunkt mit der aus dem Anhydrid selbst erhaltenen identificirt.

Salzsaures Glycinanhydrid-Platinchlorid,

$$(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O,$$

wurde aus der Biuretbase durch Eindunsten der wässrigen Lösung mit HCl und $PtCl_4$ in haselnussgrossen, orangegelben, durchsichtigen Krystallen erhalten. Das Salz ist in Wasser ziemlich, in Alkohol weniger leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 130° erst vollständig, indem sich die Substanz gleichzeitig goldigbraun färbt. Wenig über dieser Temperatur tritt völlige Zersetzung ein.

1. 0,13695 Grm. wasserhaltiges, über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,17386 Grm. AgCl, entsprechend 0,043 Grm. Cl.

0,24063 Grm. Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,1200 Grm. CO_2 u. 0,08855 Grm. H_2O, entspr. 0,03273 Grm. C u. 0,009835 Grm. H.

0,2775 Grm. Substanz gaben mit CuO bei 18° und 724 Mm. 21,1 Ccm. N, entprechend 0,02319 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,128 Grm. Substanz gaben auf 130° erhitzt und dann geglüht 0,01 Grm. H_2O und 0,036 Grm. Pt.

2. 0,114 Grm. Substanz gaben auf 130° erhitzt und dann geglüht 0,0095 Grm. H_2O und 0,031 Grm. Pt.

Berechnet auf $(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
$C_8 = 96$	13,83 % C	13,60 % C	—
$H_{20} = 20$	2,88 „ H	3,23 „ H	—
$N_4 = 56$	8,07 „ N	8,36 „ N	—
$O_7 = 112$	16,00 „ O	15,27 „ O	—
$Cl_6 = 208$	30,83 „ Cl	31,41 „ Cl	—
$Pt = 197$	28,39 „ Pt	28,13 „ Pt	27,19 % Pt
Mol.-Gew. = 684	100,00 %	100,00 %	—
$3H_2O = 54$	7,78 % H_2O	7,81 % H_2O	8,33 % H_2O.

Durch Versetzen einer Auflösung von reinem Anhydrid

Digitized by Google

in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid wurde dasselbe Salz erhalten:

0,3282 Grm. dieses über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben geglüht 0,0922 Grm. Pt.

Berechnet auf		Gefunden:
$(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_3.PtCl_4+3H_2O$:		
Pt = 197	28,39 % Pt	28,08 % Pt.

Für die Annahme, dass dem Glycinanhydrid die doppelte Molekulargrösse seiner einfachsten Zusammensetzung zukommt, scheint auch die ungewöhnliche Zusammensetzung dieses Platinsalzes zu sprechen, in welchem zwei Atome Anhydrid jedesmal durch ein Molekül HCl gesättigt werden. Ob das salzsaure Salz selbst die entsprechende Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}NH.CH_2.CO\\NH.CH_2.CO\end{matrix}\right\}HCl$ besitzt, ist noch nicht nachgewiesen worden.

Destillirt man Glycinäther bei gewöhnlichem oder vermindertem Luftdruck, so hinterbleibt im Fractionskolben, wie früher schon erwähnt wurde, ein gelb bis rosa gefärbter krystallinischer Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Die so erhaltene, neutral reagirende Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und giebt die Biuretreaction nicht mehr. Sie ist dem Anhydrid in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, sublimirt auch, krystallisirt aber stets in winzigen, seideglänzenden Nadelbüschelchen, während dieses schon beim Umkrystallisiren einer sehr geringen Menge Substanz in centimeterlangen, schmalen Tafeln erhalten wird. Die Analyse des nicht weiter untersuchten Körpers führte zu der Formel: $C_9H_{13}N_5O_4$.

0,2225 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3439 Grm. CO_2 und 0,1117 Grm. H_2O, entsprechend 0,0937 Grm. C und 0,012 Grm. H.

0,1575 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 745 Mm. 38,5 Ccm. N, entsprechend 0,04273 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_9H_{13}N_5O_4$:			Gefunden:
C_9 = 108	42,85 %	C	42,14 % C
H_{13} = 13	5,29 „	H	5,57 „ H
N_5 = 70	27,45 „	N	27,13 „ N
O_4 = 64	24,91 „	O	25,16 „ O
Mol.-Gew. = 255	100,00 %		100,00 %

Digitized by Google

Aus den beschriebenen Beobachtungen über den Glycocoläther ist ersichtlich, wie enorm verschieden dieses einfache Glycinderivat von der Muttersubstanz selbst ist. Dieser Körper ist, wie aus der Bestimmung seiner Molekulargrösse hervorgeht, ein Derivat des einfachen Glycinmoleküls. Die Grundzüge der Glycinnatur, der Charakter einer Amidosäure, ist noch erhalten. Der Aether verbindet sich, wie das Glycin selbst, mit Schwermetallen, mit Säuren und mit Salzen.

Während aber die Amidoessigsäure eine schön krystallisirende Substanz ist, welche erst bei 232° schmilzt, ist der zugehörige Aethyläther bei —20° noch eine leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit. Während die Säure mit den stärksten Mineralsäuren und concentrirtesten Alkalilaugen zum Sieden erhitzt werden kann, ohne dass irgend welche Zersetzung eintritt, genügt schon ein Tropfen Wasser, um ihren Aether in Glycocollanhydrid und Alkohol zu spalten. Ja noch mehr, ohne dass irgend ein Reagens mit Glycinäther in Berührung kommt, ist die an und für sich unzersetzt destillirende, flüchtige Substanz in wenig Stunden in einen festen weissen Körper, in eine hochschmelzende, starke Basis umgewandelt, welche die Biuretreaction der Peptone aufweist und sich unter dem Einfluss von Wasser und Säuren unter Abscheidung eines leimartigen Körpers zersetzt.

Die Physiologen haben das Glycocoll im Organismus noch nicht als solches finden können, trotzdem es sich in demselben in grossen Mengen bilden muss, indem wir es in der Gestalt zahlreicher Substitutionsprodukte den thierischen Organismus verlassen sehen. Wenn dieses Glycocoll wirklich in der Gestalt, in welcher es sich in den Präparatenschränken vorfindet, im Organismus aufgespeichert wäre, so wäre allerdings sehr zu verwundern, wenn man es, trotz seiner höchst beständigen, charakteristischen Eigenschaften, aus demselben nicht isoliren könnte. Wenn man aber bedenkt, dass dasselbe im Organismus jedenfalls in statu nascendi auftritt, in diesem Zustande aber zweifelsohne eine noch unendlich viel grössere Beweglichkeit in seinem Moleküle besitzen muss, als in der schon sehr labilen Form

Digitized by Google

seiner Aether, wenn man ferner in Betracht zieht, dass nach neueren Untersuchungen über Proteïnstoffe[1]) es sehr wahrscheinlich die Aldehyde der Amidosäuren, diese an und für sich schon unbeständigsten und dadurch reactionsfähigsten Formen aller organischen Verbindungen sind, welche die complicirten Moleküle von Eiweiss und Leim aufbauen, so wird man nicht mehr darüber erstaunen, dass das Glycocoll im Organismus als solches nicht vorhanden ist.

Erlangen, chemisches Laboratorium der Universität, im Juli 1887.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

IV. Ueber Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure;

von

Ad. Claus und Schoneveld van der Cloet.

Das Natriumsalz dieser Säure erhält man fast in quantitativer Ausbeute durch Behandeln des dinitro-α-naphtolsulfonsauren Natrons — des technischen Naphtolgelbs — mit chromsaurem Natron und Salzsäure. — 100 Grm. Naphtolgelb werden mit 3 Lit. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,09 angerührt und in den dabei — durch Ausscheidung der freien Dinitrosulfonsäure in gelben Nädelchen — enstandenen Brei nach und nach in kleinen Portionen 100 Grm. gepulpertes Natriumchlorat eingetragen. Unter schwacher Erwärmung und unter Entwicklung von Chlor und Chlorunterstickstoffsäure erfolgt allmählich Lösung der Krystalle und, wenn man nun, nachdem die Flüssigkeit bis zur Beendigung der Reaction etwa 1 Tag gestanden hat, die gelbe Lösung

[1]) O. Loew: Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. 2. Aufl., München 1882; vergl. auch Buchner u. Curtius, Ber. 19, 850.

Digitized by Google

auf etwa das halbe Volum eingedampft hat, dann scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz als hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab.

Die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl_2\\SO_3H\end{cases}$, erhält man aus dem Natronsalz am besten über das in kaltem Wasser kaum lösliche Barytsalz durch Zersetzen des letzteren mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Die Säure ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der stark concentrirten Lösung als hellgelbe, klebrige Masse aus; beim langsamen Eindunsten der wässrigen Lösung und aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinen, hellgelben, glänzenden Blättchen; auch aus heisser Salzsäure erhält man diese Krystalle, die bei 229° (uncorr.) schmelzen. In Aether und Chloroform etc. ist die Säure unlöslich: Sie ist eine mächtige Säure, die salzsaure und salpetersaure Salze beim Kochen zersetzt; sie ist in Folge dessen nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten aschenfrei zu erhalten. Ein Versuch, sie aus dem Bleisalz durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff darzustellen, liess diese Methode als nicht brauchbar erkennen; man erhielt beim Eindampfen der sauren Lösung eine intensiv dunkelbraune Färbung und schliesslich einen fast schwarzen, harzigen Rückstand, aus dem ein krystallinisches Produkt nicht erhalten werden kann.

Das Natriumsalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl_2\\SO_3Na\end{cases}$, ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich und scheidet sich aus der wässrigen Lösung als ein mattgelbes, krystallinisches Pulver aus; aus Alkohol krystallisirt es in schönen, glänzenden, gelben Blättchen. — Wie alle Salze der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure, ist es wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 6,99 %	6,69 %
Cl = 21,58 „	21,54 „.

Calciumsalz und Baryumsalz bilden hellgelbe, kry-

Digitized by Google

stallinische Pulver, die in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser auch nur wenig löslich sind. Analytische Bestimmungen des Baryumsalzes gaben folgende auf die Formel:

$$(C_{10}H_3 . O_2 . Cl_2 . SO_3)_2 . Ba$$

stimmende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 18,29 %	18,23 %
Cl = 18,95 „	18,50 „
S = 8,54 „	8,83 „ .

Das Silbersalz: $C_{10}H_3.O_2.Cl_2.SO_3Ag$, durch doppelte Umsetzung aus dem Natronsalz dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich, in heissem Wasser löst es sich in grösserer Menge und kann durch Umkrystallisiren mittelst diesem gereinigt werden. Es bildet jedoch auch im letzteren Fall keine deutlichen Krystalle, sondern ein mattgelbes, krystallinisches Pulver.

Berechnet:	Gefunden:
C = 29,0 %	29,5 —29,5 %
H = 0,72 „	0,78— 1,02 „
Ag = 26,08 „	26,18—26,14 „ .

Das Bleisalz ist ebenfalls ein mattgelbes, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser nur wenig mehr löslich ist.

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 25,27 %	24,85 % .

Die löslichen Salze der Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure krystallisiren gern mit anderen Salzen zusammen. Das Natriumsalz z. B. bildet, wenn man seine heisse, wässrige Lösung mit saurem schwefelsauren Kali versetzt, ein in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das eine viel intensiver gelbe Farbe, als die einfache Natriumverbindung, besitzt.

Wird die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure mit Reductionsmitteln in saurer Lösung behandelt, z. B. mit Zink und Salzsäure gekocht, so wird die gelbe Lösung nach einiger Zeit dunkelviolett und bei fortgesetztem Kochen farblos. Krystallinisches ist aus diesen Lösungen nicht zu erhalten; versetzt man die violette Lösung mit Chlor-

Digitized by Google

baryum, so fällt ein blassrothes, in Wasser kaum lösliches Pulver aus, dessen Analyse einen Baryumgehalt von 18,19% Ba finden liess. — Dass eine Reduction zu der unbeständigen Hydrochinonverbindung hin stattfindet, kann danach wohl keinem Zweifel unterliegen.

Die Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure lässt, ganz entsprechend dem α-Dichlornaphtochinon, eins ihrer Chloratome ausserordentlich leicht gegen Hydroxyl austauschen, so dass Derivate der

Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\OH\\Cl\\SO_3H\end{cases}$,

gebildet werden. Die freie Säure wird am besten aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich, ziemlich wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, Chloroform etc. Sie bildet eine gelbe, undeutlich krystallinische Masse, ist eine ebenso starke Säure, wie die entsprechende Dichlorsulfonsäure, und ist auch nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten aschefrei zu erhalten. Auch durch Auswaschen mit kalter concentrirter Salzsäure, in der sie unlöslich ist, und selbst durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure kann sie von einem einmal vorhandenen Aschengehalt nicht befreit werden. Sie schmilzt bei 211° (uncorr.) unter Zersetzung. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. — Die Salze, in denen nur für das Wasserstoffatom der Sulfongruppe Metall eingetreten ist — sie seien als neutrale bezeichnet — sind gelbroth; die basischen, in denen auch das Hydroxylwasserstoffatom durch Metall vertreten ist, sind dunkel rubinroth. Von den letzteren haben wir bislang die folgenden untersucht:

Das basische Natriumsalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\ONa\\SO_3Na\end{cases} + 2H_2O$,

scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung in Krusten von schönen, dunkelrothen, glänzenden Krystallen

Digitized by Google

ab, die 2 Mol. Wasser enthalten. In Wasser ist es leicht löslich — man kann fast undurchsichtige Lösungen darstellen — in Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Das Salz wird aus dem dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natron durch einfaches Versetzen mit Natronlauge erhalten: schon in der Kälte tritt sofort auf den Zusatz des ersten Tropfen Natronlauge die intensiv rothe Färbung ein. Das Salz verliert sein Krystallwasser durch Erhitzen auf 100°—120° leicht und vollkommen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,77 %	9,79 %.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 13,03 %	13,79 %
Cl = 10,67 „	10,07 „ —10,10 %
S = 9,62 „	9,64 „.

Das basische Baryumsalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O\\SO_3\end{cases}>Ba + 2H_2O,$

wird durch Fällen der heissen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum als dunkelrother, krystallinischer, auch in heissem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag erhalten. Beim Erkalten der kochenden wässrigen Lösung werden glänzende, mikroskopisch kleine Nadeln erhalten. Beide Formen enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die jedoch erst beim Trocknen auf 145° vollständig entweichen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7,83 %	7,95 %
Ba = 29,82 „	29,67—29,67—29,61 %.

Das basische Silbersalz: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OAg\\SO_3Ag\end{cases} + H_2O,$

fällt beim Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat in der Kälte als dicker, gelatinöser Niederschlag, der sich aber allmählich, schneller beim Kochen in ein feurigrothes, schweres, krystallinisches Pulver verwandelt. In heissem

Digitized by Google

Wasser ist das Salz nur spurenweise löslich. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches jedoch erst in höherer Temperatur entweicht. Beim Erhitzen beginnt das Salz bei 170° tiefergehende Zersetzung zu erleiden, ohne jedoch vorher sein Krystallwasser vollständig abgegeben zu haben:

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 41,49 %	41,52 % – 41,53 %
H_2O = 3,45 „	2,24 „ (bei 170°).

Das basische Bleisalz ist gleichfalls ein feurigrothes. krystallinisches Pulver, das in Wasser, in kaltem wie in heissem, kaum löslich ist.

Ein Versuch, durch Kochen von dichlorsulfonsaurem Natronsalz mit kohlensaurem Baryt das gemischte Baryum-Natriumsalz darzusellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es wurde das oben beschriebene basische Baryumsalz erhalten, welches bei der Analyse den Gehalt von 29,7 % Ba ergab.

Versetzt man die kochend heisse, wässrige Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natron mit einer heissen wässrigen Lösung von Phenol und Kali, so dass ersteres in grossem Ueberschuss, letzteres in beschränkter Menge vorhanden ist, so färbt sich die Flüssigkeit orangegelb, und beim Erkalten erstarrt sie zu einem Brei von zarten, dunkelgelben Krystallnädelchen. Die abgepresste Krystallmasse wird mit kalter, verdünnter Salzsäure abgespült und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so zarte orangegelbe Nadeln, welche

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Natron: $C_{10}H_3 \cdot \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ O \cdot C_6H_5 \\ SO_3Na \end{cases} + C_6H_5.OH$, repräsentiren. Dieses Salz, das auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist, enthält Krystallphenol, wahrscheinlich 1 Mol.

Durch Umsetzung seiner heissen wässrigen Lösung mit andern Metallsalzen liefert dieses Natriumsalz die entsprechenden Verbindungen der andern Metalle als schwerlösliche

Digitized by Google

Niederschläge, in denen immer wieder Krystallphenol enthalten ist. Ebenso entsteht aus dem Baryumsalz durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Säure:

Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure:

$C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\OC_6H_5\\SO_3H\end{cases}$, die, in Wasser sehr leicht löslich, beim Eindunsten ihrer Lösung als zähe, syrupartige, orangegelbe Masse hinterbleibt, welche beim Trocknen eine faserige Struktur annimmt. Die Säure schmilzt bei 121° (uncorr.) unter Zersetzung, wobei der Geruch von Phenol deutlich hervortritt; sie enthält unzweifelhaft ebenfalls Krystallphenol, und zwar auch 1 Mol.; doch scheint es nicht ganz leicht zu sein, die Verbindung in einem Zustand zu erhalten, bei welchem die Verbrennungen genau stimmende Resultate erhalten lassen: das Gleiche gilt auch von den Salzen: dieselben geben beim Trocknen gar leicht etwas Phenol ab, und dann zeigen die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt gleich merkliche Abweichungen von den berechneten Zahlen — doch lassen die folgenden Metallbestimmungen des Baryum- und des Silbersalzes an der Zusammensetzung wohl keinen Zweifel.

Baryumsalz: $\left[C_{10}H_3\cdot\begin{cases}O_2\\Cl\\O\cdot C_6H_5\\SO_3\end{cases}\right]_2\cdot Ba + 2\,C_6H_5OH$, in kaltem Wasser schwer löslich, bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, zarte, mikroskopisch kleine, dunkelgelbe Nädelchen.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 13,02 %	12,94 %.

Silbersalz: $C_{10}H_3\cdot\begin{cases}O_2\\Cl\\O\cdot C_6H_5\\SO_3Ag\end{cases} + C_6H_5OH$, bildet einen in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag, der, in

Digitized by Google

heissem Wasser leichter löslich, aus dieser Lösung in zarten, dunkelgelben Nadeln krystallisirt.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 19,09 %	18,53 %—18,93 %.

Die durch Fällung mit essigsaurem Blei aus dem Natriumsalz erhaltene, aus mikroskopischen Nadeln bestehende und aus heissem Wasser gleichfalls umkrystallisirbare Verbindung ist nicht das einfache Bleisalz, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Bleiacetat, entsprechend der Formel:

$$\left(C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.C_6H_5\\SO_3\end{cases}\right)_2 . Pb + (C_2H_3O_2)_2 . Pb + 2C_6H_5OH.$$

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 28,61 %	29,17 %.

Auch mit anderen Phenolen lassen sich durch die gleiche Reaction die analogen Verbindungen erhalten. Wir haben mit β-Naphtol z. B. die Reaction ausgeführt, aber das dabei entstandene Produkt, das von brauner Farbe ist, nicht weiter untersucht.

Durch Behandeln des basischen Natriumsalzes der Oxychlornaphtochinonsulfonsäure mit Acetylchlorid — etwa achtstündiges Erhitzen von 1 Thl. des erstern mit 3 Thln. des letztern im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur — erhält man das

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaure Natron: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.CO.CH_3\\SO_3Na\end{cases}$, als eine hellgelbe, compacte Masse, die sich in Wasser mit rother Farbe löst und nach dem nöthigen Concentriren in hellgelben, kleinen Nädelchen wieder auskrystallisirt. Dieses Salz ist gegen Säuren sehr beständig, wird aber beim Erwärmen mit Alkalien unter tstehung der tiefrothen Färbung der basischen oxychlor-

Digitized by Google

naphtochinonsulfonsauren Salze in ein solches und essigsaures Salz zerlegt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 6,52 %	6,71 %.

Die Salze der Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure — wir haben die freie Säure, die sich aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure am einfachsten erhalten lässt, noch nicht näher untersucht — scheinen grosse Neigung zu haben, mit anderen Salzen Doppelverbindungen zu bilden; wenigstens erhält man bei der doppelten Umsetzung des Natriumsalzes mit den Salzen anderer Metalle stets Doppelverbindungen.

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsaures Silber: $C_{10}H_3\begin{cases}O_2\\Cl\\O.CO.CH_3\\SO_3Ag\end{cases} + 2AgNO_3$, fällt als dunkelrothe Fällung aus, die auch in kaltem Wasser nicht unlöslich ist und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser feine, seideglänzende Nädelchen von feurigrother Farbe bildet.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 41,67 %	42,08 %.

Der mit essigsaurem Blei aus der Lösung des Natriumsalzes entstehende Niederschlag ist ein dunkelrothes, in kaltem Wasser weniger lösliches Pulver, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ebenfalls kleine, seideglänzende, feurigdunkelrothe Krystallnädelchen liefert, die wasserfrei sind und folgende Zusammensetzung haben:

$$\left(C_{10}H_3.\begin{cases}O_2\\Cl\\O.CO.CH_3\\SO_3\end{cases}\right)_2.Pb + 2([C_2H_3O_2]_2Pb).$$

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 40,96 %	41,16 %.

Mit Chlorbaryum giebt das acetoxychlornaphtochinonsulfonsaure Natron einen hellrothen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen in seiner Entstehungsflüssigkeit, sowie

Digitized by Google

auch beim Abfiltriren und Trocknen seine Farbe in ein unansehnliches, mattes Braunroth umschlagen lässt. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, krystallisirt diese Verbindung aus heissem Wasser in braunen, kleinen, nicht glänzenden Nädelchen, die wasserfrei und von folgender Zusammensetzung sind:

$$\left(C_{10}H_3 . \begin{cases} O . CO . CH_3 \\ SO_3 \\ O_2 \\ Cl \end{cases}\right)_2 . Ba + BaCl_2.$$

Tropft man in eine heisse Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natron Anilin, so löst sich dasselbe, bis 2 Mol. auf 1 Mol. des Salzes zugegeben sind, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei von rothen Nadeln erstarrt. Durch Austausch eines Chloratomes gegen den Anilidrest ist nach der Gleichung:

$$C_{10}H_3 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ Cl \\ SO_3Na \end{cases} + 2 . NH_2 . C_6H_5 = C_{10}H_3 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ NH . C_6H_5 \\ SO_3Na \end{cases} + HCl . NH_2 . C_6H_5$$

das Natriumsalz einer neuen Säure, der

Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure

entstanden. Die freie Säure erhält man am besten aus dem entsprechenden Baryumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure. Sie scheidet sich aus der conc. Lösung in dunkelrothen Blättchen aus, die sich beim Trocknen zu einer dunkelbraunen, fast schwarzen Masse zusammenballen; sie ist auch in Alkohol leicht löslich, dagegen in Aether ganz unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190° (uncorr.). Die freie Säure, ebenso wie ihre löslichen Salze, färben Wolle und Seide auch ohne Beizen schön roth, und diese Farben sind gegen den Einfluss von Säuren vollkommen beständig, leider ertragen sie aber die Einwirkung von Seife nicht und werden darum wohl technische Verwerthung nicht finden können. Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit Alkalien, so schlägt die Farbe in ein dunkeles Blauviolett um, das aber nicht haltbar ist, sondern nach einigem Stehen wieder in Braunroth über-

Digitized by Google

geht. Offenbar ist durch das Alkali wieder Anilin abgespalten und das basische Alkalisalz der Oxychlornaphtochinonsulfonsäure gebildet worden; da dieses aber keine färbenden Eigenschaften hat, so wird der mit der Anilidoverbindung gefärbten Faser durch alkalische Lösungen der Farbstoff entzogen.

Das Natriumsalz, wie es direct durch Einwirkung von Anilin auf das dichlorsulfonsaure Natron erhalten wird, braucht nur mit salzsäurehaltigem Wasser — um von den Krystallen etwa eingeschlossenes Anilin zu entfernen — ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt zu werden. Es bildet schöne hellrothe Kryställchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser etwas weniger leicht und in Alkohol nur wenig löslich sind.

Das Baryumsalz fällt aus der Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von Chlorbaryum als schön carminrother, krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich ist. Das Salz ist wasserfrei, entspricht also der Zusammensetzung:

$$\left(C_{10}H_3 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ NH . C_6H_5 \\ SO_3 \end{cases} \right)_2 . Ba.$$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 8,24 %	8,23 %
Ba = 15,89 „	15,35 „ —15,73 %.

Die freie Anilidochlornaphtochinonsulfonsäure giebt mit einer conc. Lösung von Silbernitrat einen schön rothen Niederschlag des Silbersalzes. Aus einer wässrigen Lösung der Anilidochlorsulfonsäure, die durch Zersetzen des Baryumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure erhalten war, fiel auf Zusatz von Silbernitrat ein prachtvoll feurig rother, krystallinischer Niederschlag, der ein Doppelsalz von folgender Zusammensetzung ist:

$$C_{10}H_3 . \begin{cases} O_2 \\ Cl \\ NH . C_6H_5 \\ SO_3Ag \end{cases} + Ag_2SO_4.$$

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 41,40 %	41,18 %
C = 24,54 „	24,7 „
H = 1,15 „	2,0 „.

Auch mit andern primären und secundären Aminbasen haben wir die der Anilidoverbindung entsprechenden Derivate der Dichlornaphtochinonsulfonsäure dargestellt. Sie sind sämmtlich rothe Farbstoffe verschiedener Nüancen:

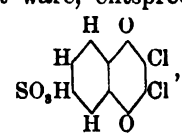
Das p-Toluidinderivat ist hellroth und färbt Seide roth mit einem Stich ins Violette;

das o-Toluidinderivat ist carminroth und färbt Seide hellroth;

das Xylidinderivat ist ziegelroth und färbt Seide roth;

das Aethylanilinderivat ist hellviolett und färbt Seide ebenso.

Da durch die Oxydation[1]) des Naphtolgelbs zu β-Sulfophtalsäure für die erstere Verbindung nachgewiesen ist, dass in ihr auf der einen Seite des Naphtalinkernes nur die Sulfongruppe, dagegen beide Nitrogruppen und der Hydroxylrest auf der anderen Seite situirt sind, so leitet sich — unter der wohl berechtigten Voraussetzung, dass bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf die Dinitronaphtolsulfonsäure die verdrängten Hydroxyl- und Nitroreste durch Chlor resp. durch die Chinonbindung ersetzt werden, — für die Dichlornaphtochinonsulfonsäure die Structur bis zu einem gewissen Grad von selbst ab, und man wird eigentlich a priori nur über die Stellung des einen Chloratomes zweifelhaft sein können: nämlich ob dasselbe auf derselben Seite mit dem ersten Chloratom und der Chinonbindung, oder ob es auf der sulfonirten Seite des Naphtalinkernes angelagert ist. Während im ersten Fall die Constitution der Dichlorsulfonsäure vollständig erschöpfend festgestellt wäre, entsprechend dem Schema:



[1]) C. Graebe: Ber. 18, 1127.

Digitized by Google

würde man im zweiten Fall noch zwischen den drei verschiedenen Stellen der sulfonirten Naphtalinseite zu entscheiden haben; auch würden dann noch zwei verschiedene Möglichkeiten für die β-Stellung der Sulfongruppe in Betracht zu ziehen sein.

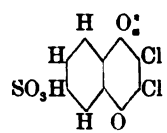
Um zu einer Entscheidung in dieser Frage zu gelangen, schien es zunächst der einfachste Weg, die Sulfongruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und so das zu Grunde liegende Dichlornaphtochinon der Untersuchung zugänglich zu machen. Allein alle unsere in dieser Richtung angestellten Versuche sind leider erfolglos geblieben: Weder durch Destillation der verschiedenen Salze der Dichlornaphtochinonsulfonsäure mit der zur Zersetzung als nöthig sich berechnenden Menge Base, noch durch Behandeln der Säure mit überhitztem Wasserdampf unter den, sonst von Erfolg begleiteten, Umständen liess sich die Entsulfonirung in der gewünschten Weise erreichen. Im ersten Fall erfolgte stets Verkohlung durch die ganze Masse ohne Bildung eines Sublimates; im zweiten Fall entstand ein braunschwarzes, verharztes Produkt, aus dem ebensowenig bei der Destillation mit Wasserdampf, wie durch Sublimation, oder durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln ein zur Untersuchung brauchbares Produkt zu erhalten war.

Auch die Versuche, die Frage nach der Constitution der Dichlornaphtochinonsulfonsäure auf dem Wege der Oxydation — wobei im einen Fall β-Sulfophtalsäure, im andern Fall dagegen ein gechlortes Derivat dieser Säure zu erwarten war — zur Entscheidung zu bringen, haben bis jetzt noch nicht zu einem positiven Resultat geführt. Mit der Dichlorsulfonsäure selbst zunächst dürfte überhaupt durch Oxydation kaum Etwas zu erreichen sein: Sie ist gegen die meisten Oxydationsmittel — wie Chromsäure, Permanganat, verdünnte Salzsäure, gegen letztere sogar im geschlossenen Rohr bei 180° — auffallend beständig. Die Oxychlornaphtochinonsulfonsäure dagegen wird von verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht angegriffen und liefert damit schon beim Kochen im offenen Gefäss unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine chlorfreie, schwefelhaltige Säure, die in

Digitized by Google

Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist, und aus den Lösungen als Oel hinterbleibt, das erst sehr allmählich erstarrt, also ähnliche Eigenschaften besitzt, wie sie von Loew[1]) und Graebe[2]) für die β-Sulfophtalsäure angegeben sind. Allein mit Bestimmtheit können wir das von uns erhaltene Oxydationsprodukt als mit dieser identisch nicht ansprechen, da wir noch nicht in der Lage sind, gutstimmende Analysenzahlen anzuführen. Bei der Untersuchung des Baryumsalzes erhielt v. d. Cloet merkwürdiger Weise stets Zahlen[3]), welche auf ein Gemenge eines neutralen mit einem sauren Salz der Sulfophtalsäure stimmen. Doch unterlasse ich es, hier des Näheren auf diese noch nicht abgeschlossenen Oxydationsversuche einzugehen und behalte das einer späteren Mittheilung vor.

Zu einem entscheidenden Resultat endlich und zwar in glatter Weise haben die Versuche mit der Kalischmelze geführt, insofern die Dichlornaphtochinonsulfonsäure, ebenso wie ihre Derivate, dabei, wenn die Schmelztemperatur zwischen 220°—230° gehalten wird, leicht und in guter Ausbeute β-Oxyphtalsäure liefert. Und damit ist denn wohl der directe Beweis geliefert, dass in der Dichlornaphtochinonsulfonsäure an dem einen Benzolring des Naphtalinkernes, nämlich an dem in der gebildeten Oxyphtalsäure erhaltenen, nur ein Substituent, nämlich die Sulfongruppe, angelagert ist, und dass ihre Structur also dem folgenden Schema entspricht:



Die β-Oxyphtalsäure erhält man in reinem Zustand am besten in der Weise aus der Kalischmelze, dass man diese mit Schwefelsäure übersäuert und die dann gehörig concentrirte saure Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt.

[1]) Ann. Chem. **143**, 257.

[2]) Ber. **18**, 1128.

[3]) Gefunden wurden: 40,21%—40,91%—41,4%—40,89% Ba, und 7,22%—7,35% S; während das neutrale Salz 45,82% Ba und 7,13% S, das saure dagegen 35,96% Ba und 8,3% S verlangt.

Digitized by Google

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt die Säure als dunkel, meist graubraun gefärbter Rückstand, aus dem man am besten zur Erzielung eines reinen Präparates durch Sublimation das Anhydrid darstellt. Dieses wird sofort rein in weissen, glänzenden Krystallblättchen erhalten, die sich schon mit der Lupe deutlich als aus farrenkrautartig oder federförmig vereinigten langen Nadeln zusammengesetzt erkennen lassen, genau so wie Baeyer[1]) die Formen des sublimirten β-Oxyphtalsäureanhydrids beschrieben hat. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle ist 167° (uncorr.). — Schon bei gelindem Erwärmen löst sich das Anhydrid in Wasser auf und aus dieser Lösung krystallisirt nach gehöriger Concentration die

β-Oxyphtalsäure

in farblosen, glänzenden, kurzen, meist zu Rosetten gruppirten Nadeln, die in Wasser und Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der β-Oxyphtalsäure ist 205° (uncorr.), doch findet man ihn beträchtlich niedriger, wenn man bei der Bestimmung die Temperatur des Bades langsam steigen lässt. Von A. Baeyer ist er zu ungefähr 180° angegeben und zugleich dabei bemerkt, dass er sich wegen beginnender Anhydridbildung nicht genau bestimmen lasse. Auch wir konnten unser Präparat durch langsames Erhitzen schon bei 184° geschmolzen erhalten.

Für die analytischen Bestimmungen haben wir über das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz das

Silbersalz

dargestellt. Dieses bildet einen blendend weissen, aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem Wasser etwas mehr löslich ist. Derselbe ist wasserfrei und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:

$$C_6H_3 . OH\begin{cases}CO_2Ag\\CO_2Ag\end{cases}.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 54,5 %	54,3 %
C = 24,3 „	24,4 „
H = 1,01 „	1,4 „

[1]) Ber. 10, 1082.

Digitized by Google

Durch directes Sulfoniren des α-Dichlornaphtochinons erhält man nach Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Cruismann ausgeführt habe, die im Vorstehenden beschriebene Monosulfonsäure nicht. Es entsteht vielmehr sofort eine Dichlornaphtochinondisulfonsäure, die, wie es scheint, durch weiteres Sulfoniren auch aus der beschriebenen Monosulfonsäure entsteht. Die darauf bezüglichen Untersuchungen werden fortgesetzt.

Freiburg, im Januar 1888.

V. Zur Kenntniss der Chlornitrobenzoësäuren;

von

Ad. Claus und H. Kurz.

Von den 10 nach der Theorie als möglich vorauszusehenden isomeren Chlornitrobenzoësäuren sind bisher erst 6 bekannt, welche zum Theil durch Nitriren der Chlorbenzoësäuren, zum grösseren Theil durch Oxydation der entsprechenden Chlornitrotoluole dargestellt sind; nur eine, die m-Chlor-m-nitrobenzoësäure, ist aus der entsprechenden Amidonitrobenzoësäure durch Ersetzen der Amidogruppe durch Chlor erhalten worden.

Wir haben begonnen, die noch unbekannten 4 Isomeren synthetisch darzustellen, und zwar sind wir dazu, wie schon früher angekündigt ist[1]), von den entsprechenden Chlornitroanilinen ausgegangen, indem wir deren Amidogruppe mittelst der Sandmeyer'schen Reaction zunächst gegen Cyan austauschten und dann die so erhaltenen Nitrile verseiften. — Um sicher zu sein, dass keine Umlagerungen, oder secundäre Reactionen eintreten, und um andererseits die günstigsten Versuchsbedingungen zu studiren, haben wir zunächst die Darstellung einer der schon bekannten Chlornitrobenzoësäuren nach der genannten Methode ausgeführt; und wir

[1]) Ber. 20, 1627.

Digitized by Google

haben dazu als Ausgangsmaterial das vor einiger Zeit von Claus und Stiebel[1]) beschriebene p-Chlor-m-nitroanilin um so lieber gewählt, als mit der Ausführung dieses Versuches zugleich auch für die Constitution des letzteren eine weitere Bestätigung geliefert wird. Die von Sandmeyer gegebene Vorschrift zur Ausführung der Cyanürungsreaction hat sich auch für diese Versuche mit den Chlornitroanilinen vollkommen bewährt, so zwar, dass wir stets mehr als 20% vom Ausgangsmaterial Ausbeute an reinem Nitril erhielten.

p-Chlor-m-nitrobenzonitril: $C_6H_3.Cl.NO_2.CN$, bildet farblose Krystallnadeln, die bei 100°—101° (uncorr.) schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. lösen sie sich leicht.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,0 %	46,06 %
H = 1,64 „	2,13 „
Cl = 19,44 „	19,61 „

Die Ueberführung dieses Nitrils sowohl, wie überhaupt der von uns untersuchten Nitrile, in die zugehörigen Carbonsäuren gelingt am besten und glattesten durch Kochen mit einer mässig verdünnten Schwefelsäure (Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäurehydrat und Wasser.)

Die so erhaltene

p-Chlor-m-nitrobenzoësäure: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOH$, krystallisirte direct in schönen, glänzenden, kaum gelblich gefärbten Nadeln mit dem Schmelzpunkt 178°—179° (uncorr.).

p-Chlor-o-nitrobenzonitril: $C_6H_3.Cl.NO_2.CN$, bildet farblose Nadeln, die bei 98° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind leicht in heissem Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform löslich, weniger leicht lösen sie sich in kaltem Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,0 %	46,12 %
H = 1,64 „	2,12 „
Cl = 19,44 „	19,78 „

p-Chlor-o-nitrobenzoësäure: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOH$,

[1]) Ber. 20, 1379.

Digitized by Google

krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln; ist in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer, in Chloroform etwas mehr, in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht löslich; sublimirt in Nadeln. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 139° (uncorr.) bestimmt. Derselbe Schmelzpunkt ist auch von Varnholt angegeben, welcher unzweifelhaft dieselbe Säure durch Oxydation des p-Chlor-o-nitrotoluols dargestellt und dieselbe in seiner Arbeit über Chlorsalicylsäuren erwähnt hat.[1])

Salze der p-Chlor-o-nitrobenzoësäure. — Die Krystallwasserbestimmungen der Salze dieser Säure wurden stets durch längeres Erhitzen der lufttrocknen Salze auf eine Temperater von 130°—140° vorgenommen.

Natriumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COONa + 6H_2O$, durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Natrium dargestellt, bildet flache, breitgedrückte, schwachglänzende Nadeln, welche sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind und deshalb nur sehr schwer aus Wasser krystallisiren.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 32,57 %	32,43 %.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
Na = 10,28 %	10,23 %.

Kaliumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOK + H_2O$, bildet farblose Nadeln, in Wasser recht leicht löslich, schwer löslich in heissem Alkohol.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 6,99 %	6,64 %

Kupfersalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Cu + 3H_2O$. — Wird erhalten als hellgrüner Niederschlag beim Versetzen einer Natriumsalzlösung mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer und zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser aus.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,41 %	9,97 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 30.

Digitized by Google

Baryumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ba + 4H_2O$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt, bildet lange, farblose Nadeln, welche ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 11{,}80\ \%$	11,70 %.

Für $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ba + 4H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 22{,}45\ \%$	22,26 %.

Calciumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}54\ \%$	7,40 %.

Ammoniumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COONH_4 + {}^1/_2H_2O$, durch Auflösen von Säure in Ammoniak, Verjagen des überschüssigen Ammoniaks, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhalten, bildet kleine flache Blättchen, die sehr leicht in Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3{,}95\ \%$	3,78 %.

Die Bestimmung des Krystallwassers musste bei einer Temperatur von 110° vorgenommen werden, da bei Erhitzen über 130° eine Dissociation des Salzes eintritt.

Silbersalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOAg + {}^1/_2H_2O$, wird aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes durch Fällen mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber als weisser Niederschlag erhalten, der sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löst. Aus dieser Lösung wird das Silbersalz durch Krystallisation in kleinen verfilzten Nadeln, welche eine weisse Farbe mit einem Stich ins Violette haben, erhalten. — Ziemlich beständig. Verpufft, wenn es auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 2{,}50\ \%$	2,80 %.

Für $C_6H_3.Cl.NO_2.COOAg + {}^1/_2H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
$Ag = 34{,}01\ \%$	34,19 %.

Digitized by Google

m-Chlor-p-nitrobenzonitril: $C_6H_3.Cl.NO_2.CN$, bildet farblose Nadeln, welche den Schmelzpunkt 87° (uncorr.) haben. Dieselben sind in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, dagegen leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich.

m-Chlor-p-nitrobenzoësäure: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOH$, krystallisirt in schönen, langen, weissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 185°—186° (uncorr.) haben; sublimirt in weissen kleinen Nadeln, und ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, schwer löslich dagegen in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,68 %	41,81 %
H = 1,98 „	2,67 „

Ammoniumsalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COONH_4$, bildet kleine Nadeln, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen des Salzes auf 100° tritt Dissociation ein. Eine Krystallwasserbestimmung konnte daher nicht ausgeführt werden.

Silbersalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.COOAg$, fällt beim Versetzen einer Ammoniumsalzlösung mit neutraler Silbernitratlösung als weisser Niederschlag aus, der in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich ist, und aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen weissen, ziemlich beständigen Nadeln krystallisirt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 35,00 %	34,94 %.

Baryumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen filzigen Nadeln, welche concentrisch gruppirt sind und leicht in heissem und kaltem Wasser löslich sind.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 6,27 %	6,19 %

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 25,46 %	25,22 %.

Calciumsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.COO)_2Ca + 2H_2O$, bildet schwach glänzende, zu Warzen gruppirte Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 7{,}54\ \%$	$7{,}69\ \%$.

Für das entwässerte Salz:

Berechnet:	Gefunden:
$Ca = 9{,}07\ \%$	$9{,}24\ \%$.

Die in der vorstehenden Notiz kurz mitgetheilten Untersuchungen zeigen, dass die Sandmeyer'sche Methode recht wohl dazu angewendet werden kann, um die noch nicht bekannten, oder ihrer Constitution nach noch nicht sicher definirten Substitutionsderivate der Benzoësäure aus den entsprechenden Anilinderivaten darzustellen, und sie auch im Allgemeinen in den ausreichenden Mengen zu gewinnen, um sie dem eingehenderen Studium zugänglich zu machen. Freilich sind selbst beim sorgfältigsten und vorsichtigsten Arbeiten die Ausbeuten durchaus keine glänzenden: Und wenn es sich um die Verarbeitung der schwieriger und nur auf Umwegen darstellbaren Anilinabkömmlinge handelt, namentlich wenn sich dann noch, wie es nach meinen Erfahrungen gerade bei den letzteren mehrfach der Fall zu sein scheint, besondere Schwierigkeiten für die Nitrilirung einstellen, dann wird es in manchen Fällen einer ziemlichen Ausdauer und Geduld bedürfen, um das nöthige Material zu beschaffen. Trotz dieser also nicht gerade verlockenden Aussichten lasse ich doch — bei dem grossen Interesse, das es mir zu haben scheint, dass die Lücken in unserer Kenntniss von den durch Substitution von der Benzoësäure sich ableitenden Derivaten endlich einmal ausgefüllt werden — die schon seit vorigem Sommer in den verschiedensten Richtungen unternommenen Arbeiten ununterbrochen fortsetzen, und hoffe über diese, wie über weitere Untersuchungen, die sich in analoger Weise auf die Substitutionsabkömmlinge der Toluylsäuren beziehen, bald Näheres veröffentlichen zu können.

Freiburg, im Januar 1888.

Digitized by Google

Berichtigung.

Von Hrn. Prof. Fileti werde ich brieflich darauf aufmerksam gemacht, dass ich in meiner neulichen Mittheilung über das (2—5) Bibromcymol[1]) einer seiner Arbeiten eine nicht ganz richtige Angabe entnommen habe. Ich habe nämlich a. a. O. gesagt: „Fileti habe die aus der Chlor- (resp. Brom-)cymolsäure durch Reduction erhaltene halogenfreie Säure von der Formel $C_{10}H_{22}O_2$ nur auf Grund ihres zu 117°—118° gefundenen Schmelzpunktes als Cuminsäure angesprochen" — dieses ist unrichtig; denn Fileti hat zur besseren Bestätigung auch das Nitroderivat dieser Säure dargestellt und seinen Schluss wesentlich auf den für diese Nitroverbindung gefundenen Schmelzpunkt (149°—150°), resp. dessen nahe Uebereinstimmung mit dem für die Nitrocuminsäure angegebenen Schmelzpunkt (146°—147°) gegründet.

Da mir die „Atti d. R. Acc. d. Lincei", in denen die Originalarbeit Fileti's veröffentlicht ist, nicht zugänglich, so war ich für meine Literaturangabe auf das in den Berl. Ber. gegebene Referat (Bd. 20, 139. Ref.) angewiesen! Indem ich mich beeile, hiermit meine neuliche unvollständige Angabe richtig zu stellen, darf ich es wohl nicht unterlassen, zugleich mein Bedauern darüber auszusprechen, dass ich mich auf das mangelhafte Referat der Berichte verlassen hatte, in welchem für den vorliegenden Fall der eigentlich wesentliche Punkt übersehen war.

Freiburg i. B., im Februar 1888.

Ad. Claus.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 26.

Digitized by Google

Zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose und Methylenitan;

von

O. Loew.

Da, wie aus dem neuesten Hefte von Liebig's Annalen[1]) hervorgeht, Tollens der Meinung ist, dass Formose und Methylenitan identisch seien, so sehe ich mich nochmals gezwungen, diesen mir unbegreiflichen Irrthum in ein klares Licht zu stellen, und werde dabei möglichst kurz und bündig verfahren.

I. Tollens erhielt durch Umwandlung von Formaldehyd durch Aetzbaryt[2]) bei 55°—60° einen gelben, zum Theil in Aether löslichen Körper, welcher, drei Stunden bei 100° getrocknet, der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprach. Ich habe diese Versuche wiederholt, kann diese Angaben bestätigen und noch hinzufügen, dass dieses Produkt braun ist und sehr bitter schmeckt.

II. In neuester Zeit hat Tollens nach meinen Angaben mit Kalk bei gewöhnlicher Temperatur die Condensation des Formaldehyds vorgenommen, aber das Produkt 30 Stunden bei 90° getrocknet und findet statt im Mittel 44,4 % C wie oben, nun im Mittel 42,6 % C und will daraus die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ableiten. — Hierzu bemerke ich, dass in Folge der sehr labilen Beschaffenheit der Formose bei diesem lange fortgesetzten Trocknen bei 90° der ursprünglich süsse Geschmack in einen bittern umschlägt, woraus hervorgeht, dass der hierbei stattfindende Gewichtsverlust nicht das hygroskopische Wasser allein betrifft, sondern dass eine Zersetzung unter Wasserverlust eintritt. Hätte Tollens sich die geringe Mühe genommen und die Reductionsfähigkeit seines getrockneten Produktes für Fehling's Lösung bestimmt, so würde er gefunden haben, dass diese schon um über die Hälfte vermindert war. Nachdem ich bei meinen Arbeiten über Formose vor zwei Jahren ihre

[1]) Ann. Chem. **243**, 334.

[2]) Ber. **15**, 1633 u. **16**, 919.

Digitized by Google

leichte Zersetzlichkeit beobachtet hatte, trocknete ich möglichst lange im Vacuum über Schwefelsäure und dann schliesslich noch kurze Zeit bei 80°—85°. Will man längere Zeit bei höherer Temperatur trocknen, so sollte man 70° nicht überschreiten. Tollens analysirte somit wieder einen zersetzten Zucker, diesmal war die Hauptzersetzung erst beim Erhitzen herbeigeführt worden, das erste Mal aber schon durch das heisse Barytwasser bei der Bereitung. Das unzersetzte Produkt gab mir im Mittel 40,2 % C, entsprechend der Formel $C_6H_{12}O_6$[1]). Würde die Formose ein recht beständiger Körper sein und in möglichst grossen Krystallen anschiessen, so wäre sie allerdings längst entdeckt worden und wohl nie ein solcher Streit darüber entstanden.

III. Tollens meint, da der kaustische Kalk schon in der Kälte auf Formose bald einwirke, wäre es ganz unmöglich, die Gelbfärbung, d. h. die Wiederzersetzung der Formose kurz nach ihrer Bildung zu verhindern. Hierauf ist zu erwidern, dass bei der nöthigen Sorgfalt der richtige Zeitpunkt wohl beobachtet werden kann. Ich habe stets die Vorsicht gebraucht, die Condensationsmischung auf 5—6 Flaschen zu vertheilen, damit nicht Alles verloren war, im Falle in einer Flasche bereits Gelbfärbung d. h. beginnende Wiederzersetzung eingetreten war.[2]) Nur die ganz farblos gebliebenen Lösungen dürfen auf Formose verarbeitet werden. Ich habe ferner früher erwähnt[3]), dass man bei der nöthigen Vorsicht auch das Gelbwerden beim Eingen der Formoselösung wohl verhindern kann; besonders

[1]) Es sei hier auch auf den Umstand hingewiesen, dass Wehmer, der Mitarbeiter von Tollens, mittheilt, dass auch seine Analysen auf diese Formel stimmen. (Bot. Ztg. 1887. Nr. 44.)

[2]) Ich habe derlei praktische Handgriffe in meiner ursprünglichen Abhandlung (Dies. Journ. [2] **33**, 321) nicht angeführt, weil ich vermuthete, dass Chemiker, die vertraut mit dem Umgehen mit labilen Stoffen sind, von selbst leicht darauf kommen würden. Da jene Gelbfärbung beim Contact mit Basen als Zeichen der Condensation des Formaldehyds von manchen angesehen wurde, so begreift sich, dass man stets nur zersetzte Formose erhalten hatte.

[3]) Ber. **20**, 142.

Digitized by Google

leicht ist dieses, wenn die Oxalsäure bis zur deutlich sauren Reaction zugesetzt wird.

IV. Tollens hat das Osazon der Formose nicht darstellen können, was mir ein klarer Beweis ist, dass er wieder mit zersetzter Formose operirte; denn dasselbe scheidet sich — allerdings weit langsamer als bei Dextrose — nach 3—4 stündiger Digestion auf dem Wasserbade zuerst ölig aus, und giebt beim Reinigen mit Benzol und Umkrystallisiren aus Alkohol schön gelbe Nadeln.[1]) Auch hier ist Tollens mit einer späteren Mittheilung[2]) seines Mitarbeiters Wehmer in offenbarem Widerspruche; denn letzterer hat das Osazon erhalten und auch den Schmelzpunkt richtig bestimmt.[3])

V. Das von Tollens erhaltene „Methylenitan" hat eine Reductionskraft von $^1/_6 - ^1/_4$ derjenigen der Dextrose, während das der Formose nahezu dem der Dextrose gleich ist. Da fractionirte Fällungen der Formose mit Alkohol Produkte mit nur äusserst geringem Unterschied im Reductionsvermögen und Osazone von gleichem Schmelzpunkte lieferten, so glaube ich im Rechte zu sein, die Behauptung von Tollens, es lägen Gemenge vor, zurückzuweisen.

VI. Da nun Formose süss schmeckt, das Methylenitan aber bitter, da Formose Fehling's Lösung viermal stärker reducirt als das „Methylenitan", da Formose ein Osazon liefert, das Methylenitan aber nicht, da ferner die Zusammensetzung der Formose der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht, die des Methylenitans aber der Formel $C_6H_{10}O_5$, da ferner Formose beim Kochen mit kohlensaurem Kalk Kohlensäure nicht austreibt, wohl aber das Methylenitan, letzteres also eine Lactonnatur[4]) verräth, so wird jeder billig Denkende mit mir einverstanden sein, wenn ich

---

[1]) Rascher erhält man es beim Eindampfen der Reactionsmischung bis zum Syrup.

[2]) Der Tollens'sche Artikel ist offenbar früher verfasst, als der Wehmer'sche.

[3]) Ber. 20, 1617.

[4]) Ich habe früher bereits darauf hingewiesen, dass das „Methylenitan" als Hauptprodukt der Formosezersetzung einen saccharinartigen Charakter trägt.

Digitized by Google

energisch gegen den Vorschlag von Tollens protestire, die Formose ebenfalls mit dem Namen Methylenitan zu belegen. Es ist bis jetzt nicht Usus gewesen, eine Substanz mit demselben Namen zu belegen, wie ihre Zersetzungsprodukte.

VII. Tollens behauptet, ich hätte einen Rückzug angetreten, wenn ich erklärte, die Formose, obgleich ein wahrer Zucker, habe keine engeren Beziehungen zur Dextrose. Dieser Meinung war ich von Anfang an und habe dieselbe auch vom Sorbin und Eucalyn. Einer anderen Meinung hätte ich erst werden können, wenn eine Ueberführung in Dextrose oder Mannit geglückt wäre. Uebrigens verweise ich hier auf meine Auseinandersetzungen in den Berichten.[1])

VIII. Tollens weist die Behauptung zurück, dass Galactose mit Bierhefe nicht gährungsfähig sei. Indessen diese rührt nicht von mir selbst her, denn ich habe mich nie mit Galactose beschäftigt, sondern von Koch, der mit Nachdruck darauf hinwies[2]), so dass ich es für richtig hielt.

IX. Tollens nennt das Verfahren, mit erhitztem Kupferdraht Formaldehyd darzustellen, sein Verfahren. Mit welchem Rechte wird aus dem Hinweis klar, dass er früher mit Platin nur 2—3 procentigen Aldehyd in einer Operation herstellen konnte, ich aber das Kupfer in Vorschlag brachte, das mir einen solchen von 16%—20% lieferte. Seine Verbesserungen bestanden darin, dass er den Apparat viel mehr complicirte, den Methylalkohol gelinde erwärmte und Glimmerplättchen zum Einhüllen der Kupferspirale vorschlug. um das Springen der Röhre zu verhindern. Letzteren Zweck erreiche ich einfacher dadurch, dass ich gutes böhmisches Glas nehme. Indessen hierüber einen Prioritätsstreit zu entflammen, liegt mir fern; möge Tollens fortfahren, die Methode mit Kupfer als die seine zu bezeichnen.

München, Pflanzenphysiol. Inst., Februar 1888.

---

[1]) Ber. **20**, 3040.

[2]) Dass. **20**, Ref. 145. Beilstein (1881) und Richter (1882) führen in ihren Werken ebenfalls an, dass Galactose nicht gährungsfähig sei.

Digitized by Google

Ueber Benzoltetrasulfid und p-Toluoltetrasulfid;

nach Untersuchungen von A. Milch

mitgetheilt von

Robert Otto.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In einem kleinen, in den 'Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erschienenen Aufsatze' habe ich vor einigen Monaten mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf aromatische Sulfinsäuren bezw. Sulfonsäurechloride diese zu Alkylpolysulfureten reducirt werden[1]) und mir nähere Mittheilungen über die Reaction und die dabei entstehenden Verbindungen vorbehalten. Da Hr. Milch, den ich mit den einschlägigen Versuchen betraute, in Folge veränderter Lebensstellung fernerhin nicht in der Lage ist, den Gegenstand weiter zu verfolgen und dieser, wie ich aus dem letzten Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft entnehme, mittlerweile auch von P. Klason[2]) in Angriff genommen worden ist, so erscheint es angezeigt, die hierorts gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, zumal dieselben, wie ich glaube, im wesentlichen als abschliessende betrachtet werden können.

I. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Benzolsulfinsäure.

Auf eine verdünnte alkoholische Lösung der Benzolsulfinsäure scheint Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht einzuwirken. Wird die Lösung aber gelinde, auf etwa 60° erwärmt, so färbt sie sich gelb und scheidet reichliche Mengen von völlig farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden, langen, prismatischen Krystallen ab, die aus der monoklinen Modification

[1]) Synthese aromatischer Alkylpolysulfurete; Ber. 20, 2089.

[2]) Ueber Alkylpolysulfide; das. 20, 3413.

Digitized by Google

des Schwefels bestehen.[1]) In dem Filtrate von diesen ist, vorausgesetzt, dass die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases lange genug gewährt hatte, ausser einer geringen Menge von in Alkohol bekanntlich nicht völlig unlöslichen Schwefels nur noch Phenyldisulfid enthalten. Dieses krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in gelblichen, schwefelhaltigen Nadeln, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden können. Sie schmelzen bei 60° und geben beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die bekannte Farbenreaktion. Zinkstaub verwandelte die Verbindung in alkoholischer Lösung schnell in Phenylzinkmercaptid, woraus durch Säuren sofort das so penetrant riechende Phenylsulfhydrat in Freiheit gesetzt wurde.

In verdünnter alkoholischer Lösung wird demnach die Sulfinsäure zu Phenyldisulfid gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2H + 3H_2S = (C_6H_5)_2S_2 + 3S + 4H_2O$$

reducirt.

Wesentlich anders gestaltet sich der Vorgang bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte alkoholische Lösung der Sulfinsäure. Leitet man in eine solche, die auf 1 Thl. Säure nicht mehr als 5 Thle. des Lösungsmittels enthält, unter gelindem Erwärmen das Gas, so färbt sie sich bald gelb und scheidet neben Krystallen prismatischen Schwefels ein gelbes Oel ab, welches aus Phenyltetrasulfid besteht. Unter diesen Umständen vollzieht sich die Reaction nach der Gleichung:

$$2C_6H_6SO_2 + 3H_2S = (C_6H_5)_2S_4 + S + 4H_2O.$$

Wenn nach längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Menge des Oeles nicht mehr zunimmt, und die über demselben stehende Flüssigkeit auch auf blaues Lackmuspapier nicht mehr bleichend einwirkt, zum Beweis darür, dass

[1]) Nach Beobachtungen meines Herrn Collegen Dr. Kloos sind dieselben identisch mit den in Rammelsberg's Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie auf S. 40 in Fig. 7 abgebildeten Formen. Sie sind in der alkoholischen Flüssigkeit ziemlich lange beständig; ausserhalb derselben, an der Luft, gehen sie aber schnell in ausgebildete rhombische Pyramiden der gewöhnlichen Modification über.

Digitized by Google

sie frei von unzersetzter Sulfinsäure ist, dann trennt man das Oel von dem Alkohol, nimmt es in kaltem Aether auf, welcher den beigemengten Schwefel ungelöst lässt, und verdunstet die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme.

Sollte dem so erhaltenen Produkte Phenyldisulfid beigemengt sein, die Zersetzung demnach sich auch in dem Sinne der ersten Gleichung bewegt haben — was zuweilen unter nicht näher ermittelten Bedingungen, durchaus aber nicht immer der Fall ist — dann krystallisirt diese Verbindung bei längerem Verweilen des Oeles im Exsiccator fast vollständig heraus und lässt sich auf dem Wege der Filtration von dem flüssig bleibenden Tetrasulfid trennen.[1])

0,2084 Grm. eines so dargestellten Präparates gaben bei der Elementaranalyse 0,3897 Grm. Kohlensäure und 0,0795 Grm. Wasser.

0,129 Grm. eines Präparates einer anderen Darstellung lieferten nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,4265 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,1 %	51,0 %
H = 3,5 „	3,7 „
S = 45,4 „	45,4 „

Das Benzoltetrasulfid stellt ein dickliches, gelbes Oel dar, welches unangenehm, an Mercaptane erinnernd, aber nicht eben penetrant riecht, das Licht stark bricht, unlöslich in Wasser ist, leicht in Aether, weniger in Alkohol sich löst. Sein specifisches Gewicht wurde bei 14,5° zu 1,297 ermittelt. Was den chemischen Charakter der Verbindung anbelangt, so sind zwei ihrer Schwefelatome leicht abspaltbar.

Lässt man das Polysulfid bei gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln mit farblosem Schwefelammon unter

---

[1]) Der Weg der Bildung des Benzoltetrasulfids kann nicht auch über das sogen. Benzoldisulfoxyd gehen, welches sich bekanntlich leicht, aber immer neben Benzolsulfonsäure, aus Benzolsulfinsäure bildet und durch Schwefelwasserstoff (cf. Otto u. Rössing: Reduction der Ester von Thiosulfonsäuren mit einwerthigen und zweiwerthigen Alkylen durch Schwefelwasserstoff, Ber. 20, 2090) in Thiophenol und Benzoltetrasulfid verwandelt wird. Wäre dem so, hätte unter den Produkten der Einwirkung von H_2S auf die Sulfinsäure Benzolsulfonsäure vorkommen müssen, was niemals der Fall war.

Digitized by Google

Vermeidung eines Ueberschusses dieses Agens stehen, so färbt sich die Lösung bald gelb, unter Bildung von Mehrfach-Schwefelammon und Reduction des Tetrasulfids zu bei 60° schmelzendem Benzoldisulfid. Analog verhält sich das Tetrasulfid gegen concentrirte wässrige Kalilauge. Erwärmt man längere Zeit mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge oder mit einem Ueberschuss von Schwefelammon, so wird schliesslich auch das Phenyldisulfid gelöst, da dieses bekanntlich durch Kalilauge in Mercaptid und sulfinsaures Salz, durch Schwefelkalium in Mercaptid (unter Bildung von Kaliumdisulfid) verwandelt wird:

$$2(C_6H_5)_2S_2 + 4\,KaOH = 3\begin{matrix}C_6H_5\\Ka\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}C_6H_5SO\\Ka\end{matrix}\Big\}O + 2H_2O,$$

und

$$(C_6H_5)_2S_2 + 2Ka_2S = \begin{matrix}2\,C_6H_5\\Ka\end{matrix}\Big\}S + Ka_2S_2.^{1})$$

Analog wirken Ammoniak und Schwefelammon.

Ebenso wurde das Benzoltetrasulfid reducirt durch eine wässrige Lösung von Cyankalium, wie auch durch Erhitzen mit Quecksilber, molekularem Silber oder Kupfer.

Dass aber trotz dieser leichten Abspaltbarkeit der zwei Atome Schwefel das Tetrasulfid dieselben chemisch gebunden enthält, geht aus seinem Verhalten gegen eine Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium wie auch von schwefligsaurem Natrium hervor. Selbst bei längerer Berührung mit diesen bei gelinder Wärme bleibt das Tetrasulfid unverändert, wird keine Spur von thiobenzolsulfonsaurem, resp. thioschwefelsaurem Salz gebildet. In Gleichem wirkt Zinkstaub in alkoholischer Lösung auf das Tetrasulfid nicht unter Bildung von Phenylzinkmercaptid und freiem Schwefel oder Schwefelzink ein, während dadurch bekanntlich Phenyldisulfid fast momentan zu Mercaptid reducirt wird.

Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung nicht flüchtig; bei der Destillation für sich zersetzt sie sich wesentlich in Schwefel und Phenylsulfid. Aus dem Destillate konnte durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure eine reichliche Menge von bei 128° — 129° schmelzendem Sulfobenzid erhalten werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf das Polysulfid ein; es scheidet sich Schwefel ab, unter Bildung einer wasserlöslichen Verbindung, vermuthlich Benzolsulfonsäure.

Das Benzoltetrasulfid bildet sich auch, und zwar ganz

---

[1]) Vergl. Otto: Ber. **9**, 1637 u. **19**, 3129.

Digitized by Google

glatt, bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Thiophenol nach dem Vorgange von P. Klason[1]) gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5 . SH + S_2Cl_2 = (C_6H_5)_2S_4 + 2HCl.$$

Zur Darstellung der Verbindung nach dieser Methode liess Hr. Milch die Agentien in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst auf einander einwirken, so zwar, dass er der Lösung des Thiophenols in kleinen Antheilen das Schwefelchlorür hinzufügte. Die Reaction vollzog sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, so dass abgekühlt werden musste. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit anfangs mit Wasser, hierauf mit einer schwachen Lösung von Soda (zur Entnahme der letzten Reste von Salzsäure) gewaschen, dann der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Destillationsrückstand schliesslich durch Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure vollends getrocknet.

Das so erhaltene Benzoltetrasulfid glich in jeder Hinsicht dem auf oben angegebenen Wege aus Benzolsulfinsäure dargestellten Präparate.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,1 %	50,9 %
H = 3,5 „	3,5 „
S = 45,4 „	45,9 „

II. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Paratoluolsulfinsäure.

In verdünnter gelinde erwärmter alkoholischer Lösung wird die p-Toluolsulfinsäure durch Schwefelwasserstoff analog der Benzolsulfinsäure unter Abscheidung von monoklinem Schwefel zu p-Toluoldisulfid reducirt. Dieses bleibt aus der alkoholischen Lösung in kleinen, durch etwas Schwefel verunreinigten Krystallen zurück und lässt sich leicht durch Aufnehmen in kaltem Aether u. s. w. in den Zustand völliger Reinheit überführen. Es schmolz bei 43° und gab, in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, ein Mercaptid, aus welchem Salzsäure mit den Wasserdämpfen flüchtiges p-Toluolsulfhydrat vom Schmelzpunkt 43° frei machte.

Wird hingegen unter gelindem Erwärmen eine concentrirte alkoholische Lösung von Toluolsulfinsäure anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht neben monoklinem Schwefel ein anfangs ölförmiges, in der Kälte leicht erstarrendes Reactionsprodukt, welches entweder aus einem

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 214.

Digitized by Google

Toluoltetrasulfid oder aus einem Gemenge dieser Verbindung und wenig Toluoldisulfid besteht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin das Tetrasulfid weit weniger löslich ist als das Disulfid, lässt sich das Gemenge leicht in seine Componenten trennen. Toluolsulfinsäure und Schwefelwasserstoff verhalten sich also wie Benzolsulfinsäure und Schwefelwasserstoff gegen einander unter gleichen Bedingungen.

Das p-Toluoltetrasulfid bildet kleine geruchlose Blättchen von schwachem Perlmutterglanze, die einen Stich ins Gelbliche besitzen, bei 75° schmelzen, bei der Destillation sich unter Abspaltung von Schwefel zersetzen, in Wasser unlöslich sind, sich leicht in Aether und auch in heissem Alkohol lösen.

0,1394 Grm. der Verbindung gaben 0,2768 Grm. Kohlensäure und 0,062 Grm. Wasser.

0,0456 Grm. gaben nach der Methode von Carius 0,1360 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,2 %	54,2 %
H = 4,5 „	4,9 „
S = 41,3 „	41,0 „

Gegen Salpetersäure, Zinkstaub, molekulares Silber, Quecksilber, Schwefelammon, Aetzkali, schwefelsaures Natrium und toluolsulfinsaures Natrium verhält sich das Toluoltetrasulfid analog dem Benzoltetrasulfid, nur mit dem Unterschiede, dass die Reduction zu Disulfid, im Falle eine solche stattfindet, weniger prompt als bei der entsprechenden Benzolverbindung von statten geht.[1])

Das p-Toluoltetrasulfid bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorschwefel auf eine Lösung von Toluolsulfhydrat in Schwefelkohlenstoff. Die so erhaltene Verbindung glich durchaus dem aus der Sulfinsäure durch Reduction mittelst Schwefelwasserstoffs dargestellten Alkylpolysulfurete.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,2 %	54,1 %
H = 4,5 „	4,8 „
S = 41,3 „	—

[1]) Ich habe in der oben erwähnten vorläufigen Mittheilung angegeben, das Toluoltetrasulfid werde z. B. durch Schwefelammon nicht reducirt. Diese Angabe beruht auf einem Irrthume. Es findet Reduction anfangs zu Disulfid statt, nur weit langsamer als bei dem Benzoltetrasulfid unter gleichen Bedingungen, wie oben bereits hervorgehoben wurde. Beide Tetrasulfide scheinsn sich langsam von selbst zu zersetzen. In einem vor Jahren dargestellten Präparate der Benzolverbindung haben sich nach und nach Krystalle von Schwefel abgeschieden und ein Präparat von Toluoltetrasulfid, welches vor etwa 8 Monaten bei 74° schmolz, schmilzt jetzt bei etwa 65° und zeigt eine entschiedenere gelbliche Färbung, als vordem.

Digitized by Google

III. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen das Chlorid der Benzolsulfonsäure und die Chloranhydride anderer aromatischer Sulfonsäuren.

Auf eine kalte alkoholische Lösung von Benzolsulfonchlorid[1]) wirkt Schwefelwasserstoff langsam unter Abscheidung von Schwefel ein. In den von dem Schwefel getrennten Flüssigkeiten konnten als Reductionsprodukte des Säurechlorids Thiophenol, Benzoldisulfid und ein öliger Körper nachgewiesen werden, der an farbloses Schwefelammon Schwefel abtrat und dabei ein bei 60° schmelzendes Benzoldisulfid überging, also wohl Benzoltetrasulfid darstellte.

Auf das Chlorid der Paratoluolsulfonsäure wirkt Schwefelwasserstoff nicht ein. Bei längerem Durchleiten des trocknen Gases durch das im Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzte Chlorid blieb dasselbe völlig unverändert. Ebensowenig wurde das Chlorid der Metadisulfonsäure des Benzols und das der Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids[2]) durch Schwefelwasserstoff verändert.

Braunschweig, Februar 1888.

Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen;

von

E. Ostermayer.

Im ersten Hefte dieser Zeitschrift, welches mir zufälliger Weise erst jetzt zu Händen kam, veröffentlicht Hr. Dr. Kehrmann eine Mittheilung I. über Jodphenolsulfonsäuren, welche mich zur Wahrung der Priorität und aus verschiedenen anderen Gründen zu nachfolgender Erwiderung zwingt.

Wiewohl in einem zunächst für wissenschaftliche Kreise bestimmten Journale gegenseitige persönliche Auseinander-

[1]) NB. In der Kälte löst sich das Chlorid in Alkohol ohne Zersetzung zu erleiden auf.

[2]) Vergl. R. Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. Ber. 19, 2417.

Digitized by Google

setzungen nicht angezeigt sind, da sie fast stets einen gewissen Schatten hinterlassen, so zeigt doch schon der Titel dieser Zeitschrift, dass sie auch zu der Industrie in nahen Beziehungen steht, und darf ich daher wohl annehmen, dass es mir gestattet sei, hiermit die Geschichte der Jodphenolsulfonsäuren etwas näher zu beleuchten.

Bei Gelegenheit der letzten Naturforscherversammlung zu Wiesbaden im vorigen Jahre hatte die Firma H. Trommsdorff in Erfurt unter einer Collection verschiedener Präparate auch ein solches mit der Bezeichnung „Sozojodol" (Jodparaphenolsulfonsäure) ausgestellt mit der Bemerkung, dass dasselbe zum Patent angemeldet sei.

Ende September nun erhielt ich von Hrn. Kehrmann ein Schreiben, worin er mir mittheilte, dass er ebenfalls schon vor einiger Zeit denselben Gegenstand bearbeitet habe und mich zugleich ersuchte, ihm die Patentschrift mitzutheilen.

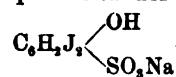
Unter der Voraussetzung gegenseitiger Loyalität habe ich diesem Wunsche entsprochen und zwar in der sicheren Annahme, dass das von meiner Firma angemeldete Verfahren zur Darstellung dieser neuen Verbindungen auch nach allen Richtungen hin gewahrt sei. Diesen letzteren Punkt mag wohl auch Hr. Kehrmann eingesehen haben, trotzdem versuchte derselbe im Verlaufe einer längeren Correspondenz Vortheil aus der Sache zu ziehen, indem er mir, resp. meiner Firma den Vorschlag machte, gegen eine einmalige Zahlung einer zu bestimmenden Summe auf seine vermeintlichen Rechte zu verzichten.

Uebrigens fällt es mir leicht, die an sich schweren Vorwürfe des Hrn. Kehrmann zurückzuweisen, da Alles das und noch weit mehr, was er über die neuen Verbindungen, resp. deren Zusammensetzung publicirt, mir längst bekannt und auch bereits vor längerer Zeit an competenter Stelle niedergelegt ist.

Ich selbst habe aus naheliegenden Gründen überhaupt noch gar nichts über diese neuen Verbindungen publicirt, selbst dann nicht, als ich wahrnahm, dass die bereits in einige Zeitschriften gelangte Formel nicht richtig sei. Wenn Hr. Kehrmann mit dem Patentwesen bekannt wäre, so musste er wissen, dass es nicht im Interesse des Industriellen liegt, sich sofort für eine neue Erfindung mit wissenschaftlichem Ruhm zu bedecken, bevor er die praktische Seite derselben sicher gestellt hat, und eben deshalb werden seine (des Industriellen) Mittheilungen an Dritte über einen solchen Gegenstand nicht immer so haarscharf wiedergegeben werden.

Digitized by Google

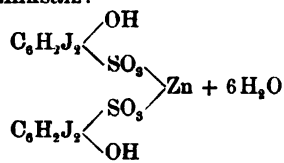
Was nun die Zusammensetzung dieser Verbindungen betrifft, so stimmen meine Untersuchungen im Allgemeinen mit denen des Hrn. Kehrmann überein, demnach ist das sogenannte leicht lösliche Sozojodol, wie es jetzt in den Handel kommt, das saure Natriumsalz einer Dijodparaphenolsulfonsäure, entsprechend der Formel:



Gefunden:		Berechnet:
H_2O = 8,1 %		7,48 %
S = 6,9 „		6,63 „
J = 52 54 „	(im Mittel)	52,48 „
C = 14,35 „		14,87 „

Das schwerlösliche Sozojodol ist das entsprechende saure Kaliumsalz, welches übrigens kein Krystallwasser enthält. Das neutrale Kaliumsalz bildet ausserordentlich leicht lösliche schwere Krystalle und zersetzt sich in conc. Lösung bei Ueberschuss von kohlensaurem Alkali unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

Das saure Zinksalz:



enthält 6 Mol. Krystallwasser und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln.

Besonders schön krystallisiren ferner das saure Ammonsalz, Bleisalz und Quecksilbersalz.

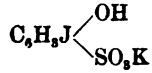
Die freie Säure ist ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt am leichtesten aus alkoholischen Lösungen in farblosen, langen, dicken Nadeln. Aus dem Umstande, dass die Dijodparaphenolsulfonsäure zweierlei Salze bildet und aus der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit der diese Verbindungen, besonders die jodirten Thymolsulfonsäuren, Jod abspalten, habe ich den Schluss gezogen und diese meine Meinung auch schon vor längerer Zeit privatim geäussert, dass sehr wahrscheinlich beide Jodatome sich in nächster Nähe der Hydroxylgruppe befinden.

Noch will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass, wie dies auch die Analyse von Hrn. Kehrmann zeigt (3 % Differenz), die Jodbestimmung auf dem gewöhnlichen Wege gerade bei diesen Verbindungen mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft ist, ein Umstand, welcher auch ursprünglich bedauerlicher Weise die Veranlassung gab, dass bei der ersten

Digitized by Google

Analyse so wenig Jod gefunden wurde, dass, da eben nur eine Jodbestimmung zunächst ausgeführt wurde, die gefundene Menge vielmehr auf eine Monojodsulfonsäure oder aber auf ein Doppelsalz passte. Hr. Dr. Lassar's Angaben über die chemische Zusammensetzung des Sozojodols stützen sich daher selbstverständlich auf meine ursprüngliche Annahme, da er nicht den chemischen, sondern den therapeutischen Theil der Untersuchung geführt hat, wofür ich ihm an dieser Stelle nochmals meinen besonderen Dank ausspreche.

Bei der Jodirung entsteht indessen noch eine andere jodirte Phenolsulfonsäure in nicht unwesentlicher Menge, deren Kalisalz aus heissem Wasser in dicken, farblosen Krystallen erhalten wird, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen, doch liegt aller Wahrscheinlichkeit nach hier das Kalisalz einer Monojodphenolsulfosäure vor.



Gefunden:

J 36,5 % K 11,1 %.

Während das dijodphenolsulfonsaure Kalium mit Chlorbaryum einen in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag giebt, verhält sich dieses Salz indifferent dagegen, indem es ein leicht lösliches Baryumsalz bildet, ebenso verschieden ist das Verhalten gegen salpetersaures Silber, indem jenes Silbersalz auch in heissem Wasser äusserst schwer, dieses dagegen leicht löslich ist und in sehr schönen farblosen Nadeln aus heissem Wasser herauskrystallisirt.

Schliesslich kann ich nicht umhin noch zu bemerken, dass ich es ruhig den Lesern dieser Zeitschrift überlasse, sich ein Urtheil zu bilden über das eigenthümliche Verfahren des Hrn. Dr. Kehrmann, insofern derselbe es über sich gebracht hat, von einer vertraulichen Privatmittheilung über einen zum Patent angemeldeten Gegenstand öffentlichen Gebrauch zu machen und die spätere nähere Beschreibung solcher neuen Verbindungen anzukündigen, welche, wie ihm aus der Patentschrift bekannt, bereits von meiner Firma dargestellt sind; im Uebrigen bin ich weit davon entfernt, die moralische Berechtigung zur Veröffentlichung des übrigen Theils seiner Abhandlung irgendwie in Frage zu ziehen.

Erfurt, 8. Februar 1888.

Digitized by Google

Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze;

von

Armin Röhrig.

Die ersten Mittheilungen über die Wirkung der schwefligen Säure auf einige Metalle verdanken wir den Chemikern Berthollet, Fourcroy[1]) und Vauquelin. 40 Jahre später erschienen die werthvollen Arbeiten von Fordos und Gélis[2]), die uns Aufschluss gaben über das Verhalten der schwefligen Säure zu den Metallen Zink, Eisen, Zinn, Nickel, Cadmium, Kalium und Natrium. Die Resultate dieser Arbeiten sind fast unangefochten geblieben und regten zum Studium der schwefligsauren Salze an.

Im Herbste desselben Jahres veröffentlichte Dr. Vogel sen.[3]) in München einige interessante Versuche über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Metalloxyde.

Das kommende Jahr 1844 brachte fast zu gleicher Zeit zwei umfassende Arbeiten über die schwefligsauren Salze.

Die Aufgabe der Untersuchungen von J. S. Muspratt[4]) bestand nicht allein in einer genauen Beobachtung der Umstände, unter denen sich die schwefligsauren Salze bilden, sondern auch in einer Vergleichung ihrer Krystallform und Zusammensetzung mit denen der kohlensauren Salze. Muspratt war der erste, der auf eine Analogie der schwefligsauren und kohlensauren Salze hinwies und diese durch seine Arbeiten zu bestätigen versuchte.

Gleichzeitig behandelte denselben Gegenstand C. Rammelsberg.[5]) In seiner Einleitung sagt er, sich auf die

---

[1]) Crell. Ann. 1800, **2**, 405.
[2]) Compt. rend. Nr. 19. 1843.
[3]) Journ. de Pharm. (Sept. u. Octob. 1843).
[4]) Ann. Chem. **50**, 259.
[5]) Pogg. Ann. **67**, 245.

Digitized by Google

Muspratt'schen Mittheilungen beziehend: „die darüber erschienene Abhandlung enthält neue Thatsachen, ist aber nicht geeignet, eine anderweitige Bearbeitung des Gegenstandes unnütz zu machen." Diese Bemerkung bezieht sich lediglich auf die Thatsache, dass mit wenigen Ausnahmen die Versuche Rammelsberg's von denen Muspratt's wesentlich abweichen.

Von grosser Bedeutung war Rammelsberg's Entdeckung, dass das von früher schon bekannte, von Chevreul zuerst analysirte schwefligsaure Kupfersalz kein Oxydul- oder Oxydsalz allein, sondern eine Verbindung beider ist. Diese Berichtigung gab bis in die neuere und neueste Zeit Anlass zum speciellen Studium der schwefligsauren Kupfersalze und daran anschliessend der Sulfate des Eisens und des Quecksilbers. Die Literatur dieser Salze ist sehr ausgedehnt; bezüglich der Resultate der neuesten Untersuchungen muss ich auf die betreffenden Abhandlungen[1]) verweisen. Von einer Untersuchung der Sulfite des Kupfers, des Eisens und des Quecksilbers wurde in nachfolgender Beschreibung der schwefligsauren Salze abgesehen.

Die Arbeiten von Muspratt und Rammelsberg sind die umfassendsten und blieben trotz der Verschiedenheiten, die sie aufweisen, massgebend.

Die in dem Folgenden enthaltene Untersuchung über die schwefligsauren Salze wurde im II. chem. Universitäts-

---

[1]) Ueber Sulfite des Kupfers: Chevreul: Ann. Chim. **83**, 181; Rayojski: Dies. Journ. **53**, 403; Péan de St. Gilles: Ann. Chim. [3] **42**, 34; Döpping: Petersburg. Akad. Bull. **9**, 179. (1851); Parkmann: Sill. Am. J. [2] **33**, 332; Millon u. Commaille: Compt. rend. **57**, 820. (1863); Geitner: Ann. Chem. **129**, 350. (1864); Commaille: J. Pharm. **6**, 109. (1867); Svensson: Svafvelsyrliga Salter, Lund **1870**, 13; Ber. **4**, 713; Étard: Compt. rend. **93**, 725. Ueber Sulfite des Eisens: Fordos u. Gélis, Muspratt: Phil. Mag. [3] **30**, 414. JB. **1847** u. **1848**, 369; Berthier: Ann. Chim. **50**, 377; Koene: Pogg. Ann. **63**, 453; Brewster: Schweigg. Journ. **33**, 344; Sénarmont: JB. **1856**, 397; Tobler: JB. **1855**, 310 Ueber Sulfite des Quecksilbers: Péan de St. Gilles: Ann. Chim. [3] **36**, 80. (1852); Rammelsberg: Pogg. Ann. **67**, 405. H. Wicke: Ann. Chem. **95**, 176. (1855.)

Digitized by Google

Laboratorium in Berlin unter Leitung des Hrn. Geheimrath Professor Dr. C. Rammelsberg begonnen und im Laboratorium der Herren Professoren Dr. E. v. Meyer und Dr. Weddige in Leipzig zu Ende geführt. Für die gütige Unterstützung bin ich meinen verehrten Lehrern in hohem Grade zu Dank verpflichtet.

Die Aufgabe dieser Untersuchung war, eine Vermittelung zwischen den abweichenden Angaben der Muspratt'schen und Rammelsberg'schen Arbeiten anzustreben. Dargestellt und analysirt wurden die bis jetzt unbekannten Salze des Wismuths, des Zinns, des Lithiums, des Thalliums, ferner die Doppelsalze der Alkalien, das Kalium-Natrium- (resp. das Natrium-Kalium-), das Lithium-Kalium- und das Lithium-Natriumsulfit.

Für meine Versuche kam theils in Kuhnheim'schen Ballons comprimirte schweflige Säure zur Verwendung, theils wurde diese durch Erhitzen von metallischem Kupfer mit Schwefelsäure dargestellt. Das zur Anwendung gelangte Material war stets nach Angaben von Fresenius[1]) gereinigt.

Neutrales schwefligsaures Kalium.

Von den Kalisalzen der schwefligen Säure sind uns drei bekannt, ein gesättigtes, ein halbgesättigtes und ein pyroschwefligsaures Salz.

I. Das gesättigte, neutrale Salz erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali. Durch Verdunsten auf dem Wasserbade entsteht ein wässriger Krystallbrei; unter der Glocke neben Vitriolöl schiessen nach längerer Zeit zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Krystalle an. Die Eigenschaften derselben sind von Muspratt und Anderen genau beobachtet worden, so dass eine Erwähnung derselben hier überflüssig erscheint. Eine Angabe Muspratt's muss jedoch berichtigt werden. Bei längerem Glühen im Tiegel zerfällt das Salz nicht nach der Formel:

$$5K_2SO_3 = SO_2 + 3K_2SO_4 + K_2S + K_2O,$$

[1]) Fresenius: Anleitung zur qualit. chem. Analyse.

Digitized by Google

sondern, wie Rammelsberg dieselbe für das Natronsalz nachgewiesen hat, nach:

$$4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4.$$

Alkohol zieht aus der Schmelze K_2S aus.

Zur Analyse wurde, wie bei allen Bestimmungen der Alkalisalze, die schweflige Säure durch Chlor zu Schwefelsäure oxydirt, diese durch Chlorbaryum ausgefällt. Zur Bestimmung der Basis wurde das Sulfit mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, geglüht und als Sulfat gewogen. Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes:

I. 0,6923 Grm. Substanz gaben 0,6148 Grm. K_2SO_4, entsprechend 47,98 % K_2O.

II. 0,7349 Grm. Substanz gaben 0,6508 Grm. K_2SO_4, entsprechend 47,84 % K_2O.

III. 0,5342 Grm. Substanz, mit Chlor oxydirt und mit $BaCl_2$ gefällt, gaben 0,6394 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 32,88 % SO_2.

IV. 0,6218 Grm. Substanz, ebenso behandelt, gaben 0,7450 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 32,91 % SO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
K_2O	48,51	47,98 %	47,84 %
$2H_2O$	18,52	19,14 „	19,15 „
SO_2	32,97	32,88 „	32,91 „
$K_2SO_3 + H_2O$	100,00	100,00 %	100,00 %

Die Formel für das gefundene Salz, $K_2SO_3 + 2H_2O$, ist analog der von Muspratt gegebenen.

Ein anderes neutrales schwefligsaures Kalisalz scheint nicht zu existiren.

II. Das halbgesättigte, saure schwefligsaure Kali wird erhalten durch Ausfällen einer mit schwefliger Säure übersättigten concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali mit absolutem Weingeist. Man erhält so eine nadelförmige, weisse Krystallmasse, die nach Zugabe von wenig Wasser, wie das gleich zusammengesetzte Natronsalz, zusammenbackt. Seine Eigenschaften und Reactionen sind hinlänglich bekannt.

Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes:

I. 1,3784 Grm. Substanz, mit H_2SO_4 eingedampft, ergab 0,9984 Grm. K_2SO_4, entsprechend 39,12 % K_2O.

II. 1,8335 Grm. Substanz ergab 1,3325 Grm. K_2SO_4, entsprechend 39,23 % K_2O.

Digitized by Google

III. 0,6717 Grm. Substanz, mit Chlor oxydirt und durch $BaCl_2$ ausgefällt, ergab 1,3045 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 53,34 % SO_2.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
K_2O	39,21	39,12	39,23 %
$2SO_2$	53,31	53,34	— „
H_2O	7,48	—	— „
$KHSO_3$	100,00		

Die aus den gefundenen Procenten berechnete Formel $KHSO_3$ bestätigt die Angaben von Muspratt, Rammelsberg und Marignac.

III. Das pyroschwefligsaure Salz wurde zuerst von Muspratt beschrieben. Man erhält es durch Einleiten von schwefliger Säure in eine heiss gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali bis die Lösung grün gefärbt ist und stark nach Säure riecht. Unter der Glocke neben Vitriolöl efflorescirt die Flüssigkeit und setzt nach einiger Zeit wasserhelle Krystalle von monoklinem Habitus ab; dieselben sind sehr hart, riechen beim Zerreiben stark nach schwefliger Säure, lösen sich schwer in Wasser. Als Pulver verlieren sie im Vacuum schweflige Säure und gehen über in das neutrale Salz. Beim Erhitzen zerfallen sie nach der Formel:

$$2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + S + SO_2.$$

Die Eigenschaften des Salzes sind von Muspratt beschrieben worden; die Krystallform wurde eingehend von Marignac[1]) studirt.

Das Salz wurde zwischen Fliesspapier gepresst; die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,8273 Grm. Substanz gaben 0,6043 Grm. K_2SO_4.
II. 0,7352 Grm. Substanz gaben 0,5758 Grm. K_2SO_4.
III 0,5876 Grm. Substanz gaben 1,2311 Grm. $BaSO_4$.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente:

	Theorie:	Versuch: I.	II.
K_2O	42,38	42,43 %	42,31 %
$2SO_2$	57,62	57,58 „	57,58 „
$K_2S_2O_5$	100,00	100,01 %	99,89 %

Die Formel des Salzes $K_2S_2O_5 = K_2SO_3 + SO_2$ entspricht den Angaben von Muspratt und Marignac.

[1]) Ann. Min. [5] 12, 32.

Digitized by Google

Natronsalze.

Die Sulfite des Natrons sind denen des Kalis analog; es existiren ebenfalls drei verschiedene Salze, ein neutrales, ein halbgesättigtes und ein pyroschwefligsaures.

I. Zur Darstellung des neutralen Salzes füge man zu einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron noch ebenso viel des letzteren, als angewendet wurde. Beim Stehen an der Luft oder unter der Glocke neben Vitriolöl setzt die Flüssigkeit Krystalle des monoklinen Systems ab. Die Eigenschaften desselben sind hinlänglich bekannt.

Nach Muspratt sollen aus einer sauren Lösung nach einiger Zeit unter der Glocke über Schwefelsäure sich schiefe Prismen eines neutralen schwefligsauren Natronsalzes absetzen, welches die Zusammensetzung: $Na_2SO_3 + 10H_2O$ hat. In seinen weiteren Berichten[1]), die gegen die widersprechenden Mittheilungen Rammelsberg's gerichtet waren, bestätigt Muspratt seine Resultate durch weitere Analysen. Rammelsberg hatte bei all seinen Versuchen nur ein Salz $Na_2SO_3 + 7H_2O$ gefunden, berichtigte jedoch seine Angaben durch neu ausgeführte Analysen[2]), wonach dem neutralen Salze nicht 7 Mol., sondern 6 Mol. Krystallwasser zukommen. Vauquelin beschreibt ein Salz mit 8 Mol. Wasser.

Infolge der unverkennbaren Analogie der Sulfite und Carbonate der Alkalien konnte vermuthet werden, dass das Sulfit analog dem Carbonat bei wechselnder Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisirt. Diese Vermuthung wurde schon von Muspratt ausgesprochen, fand aber bis heute, auch durch diese Untersuchungen, keine Bestätigung.

Marignac, Spring u. a. berichten nur von einem Salz mit 7 Mol. Wasser, während Muspratt's und Rammelsberg's Versuche nur von ihnen selbst wiederholt, von Anderen nicht bestätigt werden konnten.

[1]) Ann. Chem. **64**, 240.
[2]) Pogg. Ann. **94**, 507.

Digitized by Google

Zu folgenden Versuchen wurden stets frisch bereitete, schwach saure, mässig concentrirte Lösungen verwendet. Es wurden alle Versuche wiederholt ausgeführt, von denen ich aus jeder Kategorie nur einen als Beleg für meine Behauptung, dass das neutrale schwefligsaure Natrium nur mit 7 Mol. Wasser krystallisirt, anführe.

Es wurden Lösungen a) auf dem Sandbade (80°—90°), b) auf dem Wasserbade (50°—60°), c) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (18°—20°) unter der Glocke über Schwefelsäure, d) unter der Glocke (bei 5°—8°) dem Verdunsten überlassen. In allen Fällen setzten sich wasserhelle, prismatische Krystalle des monoklinen Systems ab.

Bei der Analyse der sorgfältig getrockneten, noch wasserhellen Krystalle erhielt ich folgende Resultate:

a)	2,0332	Grm.	Substanz	gaben	1,1456	Grm. Na_2SO_4
	0,7689	„	„	„	0,7099	„ $BaSO_4$
b)	0,5600	„	„	„	0,3179	„ Na_2SO_4
	1,0448	„	„	„	0,9654	„ $BaSO_4$
c)	1,8626	„	„	„	1,0493	„ Na_2SO_4
	0,5402	„	„	„	0,5015	„ $BaSO_4$
d)	2,0340	„	„	„	1,1473	„ Na_2SO_4
	0,5340	„	„	„	0,4899	„ $BaSO_4$

Die angegebenen Versuchszahlen führen, das Wasser aus der Differenz berechnet, zu folgenden Procenten:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a	b	c	d
Na_2O	24,62	24,60	24,78	24,59	24,68%
SO_2	25,42	25,37	25,38	25,49	25,20 „
$7H_2O$	49,96	50,03	49,84	49,92	50,12 „
$Na_2SO_3 + 7H_2O$	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00%

Das aus verschiedenen Lösungen bei wechselnder Temperatur auskrystallisirte schwefligsaure Natron hat dieselbe Zusammensetzung $Na_2SO_3 + 7H_2O$.

II. Das halbgesättigte, saure schwefligsaure Natron wird aus einer mit schwefliger Säure gesättigten concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron durch Krystallisiren oder Ausfällen mit Alkohol erhalten. Die Eigenschaften des Salzes sind denen des Kalisalzes sehr ähnlich. Sein Ver-

Digitized by Google

halten im zugeschmolzenen Rohr ist, wie früher[1]) schon nachgewiesen worden, aus folgender Formel ersichtlich:

$$6\,NaHSO_3 = 3\,Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2\,H_2O.$$

Es wurden wiederum Lösungen a) auf dem Sandbade, b) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und c) bei niedrigerer Temperatur (5° — 8°), beide letzteren über Schwefelsäure verdunstet. Nach sehr sorgfältigem Trocknen ergaben die Analysen ungleiche Resultate:

a_1)	0,7294	Grm.	Substanz	gaben	0,5280	Grm. Na_2SO_4
	1,5870	„	„	„	3,6997	„ $BaSO_4$
a_2)	2,4697	„	„	„	1,8045	„ Na_2SO_4
	1,9916	„	„	„	4,6767	„ $BaSO_4$
b)	0,8298	„	„	„	0,5683	„ Na_2SO_4
	0,5432	„	„	„	1,2172	„ $BaSO_4$
c)	0,7654	„	„	„	0,5185	„ Na_2SO_4
	0,4328	„	„	„	0,9662	„ $BaSO_4$

Daraus berechneten sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden: a_1	Gefunden: a_2
$2\,Na_2O$	31,29	31,60	31,89%
$4\,SO_2$	64,21	64,03	64,49 „
$1\,H_2O$	4,50	4,37	3,62 „
$2(Na_2O \cdot 2SO_2) + H_2O$	100,00	100,00	100,00%

	Berechnet:	Gefunden: b	Gefunden: c
Na_2O	29,80	29,64	29,58%
$2\,SO_2$	61,55	61,55	61,32 „
H_2O	8,65	8,81	9,10 „
$NaHSO_3$	100,00	100,00	100,00%

Die aus den gefundenen Procenten berechneten Formeln führen uns auf zwei Salze $2\,Na_2S_2O_5 + H_2O$ und $NaHSO_3$, ersteres wurde von Rammelsberg, das andere von Muspratt beschrieben. Das Rammelsberg'sche Salz ist aufzufassen als ein Gemenge des halbgesättigten und des pyroschwefligsauren Salzes:

$$2\,Na_2O \cdot 4\,SO_2 + H_2O = 2\,NaHSO_3 + Na_2S_2O_5.$$

III. Das pyroschwefligsaure Natron ist dem Kalisalz ganz analog; aus einer mit schwefliger Säure stark übersättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten des Syrups aus.

[1]) Barbaglia und Gucci: Ber. 1880, S. 2325.

Digitized by Google

Analyse des Salzes:

0,7983 Grm. Substanz gaben 0,5993 Grm. Na_2SO_4.
0,6212 „ „ „ 1,5267 „ $BaSO_4$.

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	32,64	32,78 %
$2SO_2$	67,36	67,51 „
	100,00	100,29 %

Die Formel des Salzes ist $Na_2O.2SO_2$.

Lithiumsalze.

Leitet man schweflige Säure in Wasser, in dem Lithiumcarbonat suspendirt ist, bis alle Kohlensäure vertrieben ist, so erhält man eine gelbgrüne concentrirte Lösung, die durch frei gewordene Wärme eine geringe Temperaturerhöhung zeigt. Auch bei der Umsetzung des Kali- und Natroncarbonats in Sulfit wurde Wärmeentwicklung beobachtet. Aus der Lösung des schwefligsauren Lithions schlägt absoluter Alkohol ein weisses, mehliges Pulver nieder; auf dem Wasserbade eingeengt, lässt die concentrirte Lösung beim Erkalten fast alles Lithiumsulfit in wasserhellen, glänzenden Nadeln ausfallen. Dieselben erhält man auch unter der Glocke über Schwefelsäure. Jeder Versuch, nach bekanntem Verfahren ein saures Salz darzustellen, scheiterte. Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol ein um 1 Mol. Wasser reicheres neutrales Sulfit, eine mehlige, hygroskopische Masse, Aether dasselbe in feinen glänzenden Nadeln.

Die Analogie der Carbonate und Sulfite findet hier einen neuen Beleg; ein saures kohlensaures Lithium ist ebenso wenig bekannt, als es gelungen ist, ein saures schwefligsaures Lithium darzustellen.

Das neutrale Salz ist in Wasser leicht, in wässrigem Alkohol zum Theil und in Aether sehr wenig löslich, es ist nicht luftbeständig; feucht der Luft ausgesetzt überzieht es sich mit einer gelben Decke, es oxydirt sich.

Beim Erhitzen verliert es alles Wasser, schmilzt in dunkler Rothgluth zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten schmelzartig gesteht und in perlmutter-

Digitized by Google

glänzende Bruchstücke zerfällt. Mit Salzsäure entwickelt die Schmelze Schwefelwasserstoff, die Umsetzung geschieht nach:

$$4\,Li_2SO_3 = 3\,Li_2SO_4 + Li_2S.$$

Bei der Analyse wurde die Basis als Sulfat bestimmt. die schweflige Säure durch Chlor zu Schwefelsäure oxydirt. diese mit Chlorbaryum gefällt; das gewogene schwefelsaure Baryum enthält fast immer geringe Mengen Lithium; die Procente der schwefligen Säure sind deshalb zuweilen etwas höher als in Wirklichkeit berechnet.

Es wurde analysirt:

a) (1, 2, 3) das auf dem Wasserbad in Nadeln auskrystallisirte Salz,

a_1) über Vitriolöl getrocknet,

a_2) und a_3) zwischen Fliesspapier getrocknet,

b) das durch Alkohol aus neutraler Lösung als mehliges Pulver gefällte, über Schwefelsäure getrocknete Salz,

c) das aus stark saurer Lösung durch Alkohol mehlig ausgefällte, über H_2SO_4 getrocknete Salz,

d) das durch Aether aus saurer Lösung als feine, wasserhelle Nadeln gefällte, zwischen Fliesspapier getrocknete Salz.

Folgende Resultate wurden erhalten:

a_1)	0,4836	Grm.	Substanz	gaben	0,4649	Grm.	Li_2SO_4
	0,4716	„	„	„	0,9781	„	$BaSO_4$
a_2)	0,6075	„	„	„	0,5884	„	Li_2SO_4
	0,5216	„	„	„	1,1065	„	$BaSO_4$
a_3)	0,4390	„	„	„	0,4202	„	Li_2SO_4
b)	0,3515	„	„	„	0,3388	„	Li_2SO_4
	0,3469	„	„	„	0,7209	„	$BaSO_4$
c)	0,3940	„	„	„	0,3351	„	Li_2SO_4
	0,3724	„	„	„	0,6667	„	$BaSO_4$
d)	0,7897	„	„	„	0,6601	„	Li_2SO_4
	0,2197	„	„	„	0,3872	„	$BaSO_4$

Aus diesen Zahlen berechnen sich für die aus neutralen Lösungen erhaltenen Salze folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a_1	a_2	a_3	b
Li_2O	26,78	26,22	26,42	26,10	26,28%
SO_3	57,14	56,97	58,27	—	57,08 „
H_2O	16,08	16,81	15,31	—	16,64 „
$Li_2SO_3 + H_2O$	100,00	100,00	100,00	—	100,00%

Digitized by Google

Daraus folgt die Formel $Li_2SO_3 + H_2O$.

Es berechnen sich für die aus saurer Lösung erhaltenen Salze die Procente:

	Berechnet:	Gefunden: b	c
Li_2O	23,07	22,99	22,79 %
SO_2	49,25	49,18	48,41 „
$2H_2O$	27,68	27,83	28,80 „
$Li_2SO_3 + 2H_2O$	100,00	100,00	100,00 %

Die Formel dieses Salzes ist $Li_2SO_3 + 2H_2O$.

Dem Salze $Li_2SO_3 + H_2O$ werden wir bei der späteren Besprechung der Doppelsalze wieder begegnen.

Ammoniaksalze.

Nach Muspratt entsteht das neutrale Salz durch gleichzeitiges Einleiten von schwefliger Säure und Ammoniakgas in absoluten Alkohol. Sind die eingeleiteten Gase trocken, so erfolgt die Reaction sehr energisch unter Bildung weisser Nebel.

Bequemer ist die Methode, Einleiten von schwefliger Säure in stark abgekühlte concentirte Ammoniakflüssigkeit. Vernachlässigt man das Abkühlen, so erwärmt sich die Flüssigkeit durch energische Absorption bis zu einer Temperatur, die dem Siedepunkt des Wassers nahe kommt; es wurden $95^0 - 98^0$ beobachtet, es entsteht dann das dem pyroschwefligsauren Kali entsprechende Ammoniumsalz.

Durch Abkühlen der Ammoniakflüssigkeit wurde die Schwierigkeit der Darstellung überwunden; unter der Glocke fielen innerhalb 24 Stunden ziemlich grosse, wasserhelle, prismatische Krystalle aus, die sich Monate lang in mit Korkstopfen verschlossenen Gläsern hell erhielten, während das Natronsalz schon nach wenigen Stunden oder Tagen sich trübte.

Muspratt erhielt sie im hohen Grade zerfliesslich, zur Analyse ungeeignet.

Fällt man mit Alkohol aus verdünnter Lösung des schwefligsauren Ammoniums, so erhält man wiederum das neutrale Salz, während Muspratt ein solches von der Zusammensetzung $2(NH_3)_2SO_3 + 2NH_3 + H_2O$ beschreibt.

Digitized by Google

Die Salze des schwefligsauren Ammons sind zur Genüge bekannt, sodass eine Beschreibung derselben hier unterbleibt. Es sollen in Folgendem einige Analysen der auf verschiedenen Wegen dargestellten Salze angeführt werden zum Beweise, dass stets dasselbe neutrale Salz erhalten wird. Das Trocknen geschah nur zwischen Fliesspapier.

Es wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

a_1 und a_2) aus Einleiten von SO_2 in conc. abgekühlte Ammoniakflüssigkeit, Stehen über Vitriolöl,

b) aus Einleiten von SO_2 in verdünnte, abgekühlte Ammoniakflüssigkeit, Stehen über Vitriolöl,

c_1 und c_2) aus Einleiten von Ammoniakgas und schwefliger Säure in Alkohol (c_1) und Aether (c_2) als griesförmiges Pulver,

d) durch Ausfällen mit Alkohol aus verdünnter Lösung.

Das Ammoniak wurde als Ammoniumplatinchlorid gefällt. Die Bestimmung der schwefligen Säure ist wie früher befolgt. Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

Es gaben:

a_1)	0,8041	Grm.	angewendete	Substanz	1,1646	Grm.	Pt
	0,4827	„	„	„	0,8510	„	$BaSO_4$
a_2)	0,4232	„	„	„	0,6166	„	Pt
b)	0,4523	„	„	„	0,6537	„	Pt
	0,6283	„	„	„	1,0906	„	$BaSO_4$
c_1)	0,6465	„	„	„	0,9353	„	Pt
	0,6757	„	„	„	1,1761	„	$BaSO_4$
c_2)	0,7328	„	„	„	1,0547	„	Pt
	0,4523	„	„	„	0,7891	„	$BaSO_4$
d)	0,6497	„	„	„	0,9288	„	Pt
	0,4386	„	„	„	0,7644	„	$BaSO_4$

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:					
		a_1	a_2	b	c_1	c_2	d
$(NH_4)_2O$	38,81	38,74 %	38,49	38,64	38,71	38,48	38,69 %
SO_2	47,76	47,89 „	47,59	47,68	47,21	47,92	47,87 „
H_2O	13,43	13,67 „	13,92	13,68	14,08	13,60	13,44 „
$(H_4N)_2SO_3+H_2O$		100,00 „	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00 „

Daraus ergiebt sich die Formel $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$.

Digitized by Google

Ueber die sauren Salze existiren keine verschiedenen Angaben; ihre Darstellung ist der der Natron- und Kalisalze analog. Eine Beschreibung derselben wird hier unterlassen.

Schwefligsaures Thallium.

Das Thallium zeigt in seinen Oxydulverbindungen viel Aehnlichkeit mit den Alkalien, besonders mit dem Kalium, und deshalb soll sein bis jetzt noch unbekanntes Sulfit an dieser Stelle beschrieben werden.

Leitet man das Gas der schwefligen Säure in eine Thalliumoxydullösung ohne abzukühlen, so bildet sich nach kurzer Zeit eine Trübung der Lösung. die aber bald wieder verschwindet. Die grauweiss gefärbte schwachsaure Flüssigkeit setzt unter der Glocke, über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbad verdunstet, grauweisse Schüppchen eines Sulfites ab. Dieses ist ohne Geschmack, oxydirt sich langsam, löst sich wenig in kalter, dagegen viel in heisser wässriger schwefliger Säure. Letztere löst metallisches Thallium sehr langsam zu Thalliumsulfit.

Aus stark saurer Lösung fällt Alkohol ein Salz in feinen glänzenden Blättchen; sie sind luftbeständig und erweisen sich als das neutrale Salz. In dieser Eigenschaft gleicht das Thallium dem Lithium, von dem ein saures Sulfit in gleicher Weise nicht gefunden werden konnte.

Zum Zwecke der Analyse wurde das Sulfit in das beständige Sulfat übergeführt, einmal als Jodür bestimmt. Die schweflige Säure wurde durch eine Schmelze mit 3 Thln. Na_2CO_3 + 1 Thle. KNO_3 zu Schwefelsäure oxydirt und wie bekannt bestimmt.

Es wurde analysirt:

a_1 und a_2) das aus schwach saurer Lösung auf dem Wasserbad ausgefällte, zwischen Papier getrocknete Salz,

b) das über Schwefelsäure ausgefällte und getrocknete Salz,

c_1 und c_2) das aus stark saurer Lösung durch Alkohol gefällte Salz.

Digitized by Google

a_1)	0,1614	Grm.	Substanz	gaben	0,1640	Grm. Tl_2SO_4
	0,12892	„	„	„	0,1444	„ $BaSO_4$
a_2)	0,3100	„	„	„	0,3140	„ Tl_2SO_4
b)	0,2080	„	„	„	0,2792	„ TlJ
	0,2543	„	„	„	0,1228	„ $BaSO_4$
c_1)	0,0532	„	„	„	0,0543	„ Tl_2SO_4
	0,0676	„	„	„	0,0343	„ $BaSO_4$
c_2)	0,0929	„	„	„	0,0948	„ Tl_2SO_4

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:		Gefunden:			
		a_1	a_2	b	c_1	c_2
Tl_2O	86,88%	85,69	85,21	85,97	86,65	85,85%
SO_2	13,12 „	13,99	—	13,27	13,93	—
Tl_2SO_3	100,00%	99,68	—	99,24	100,58	—

Die Formel des Salzes ist: Tl_2SO_3.

Salze der Erdalkalien.

Von den Salzen der Erdalkalien ist das in der Technik zur Herstellung der Cellulose so vielfach verwendete Calciumsalz das wichtigste. In folgenden Untersuchungen wurde hauptsächlich bezweckt, die Frage, ob es ein saures Sulfit des Calciums giebt, zu beantworten.

Leitet man schweflige Säure über Aetzkalk, so erfolgt erst bei 400° eine Absorption, indem ein basisches Sulfit von der Formel $Ca_6S_5O_{16} = 6CaO + 5SO_2$[1]) entsteht. Bei 500° wird noch mehr schweflige Säure aufgenommen, das Produkt zerfällt aber in Sulfat und Schwefelmetall. Ein neutrales Salz entsteht erst dann, wenn man schweflige Säure über Aetzkalk leitet, der wenigstens 1 Mol. freies Wasser besitzt.

Wird in Wasser suspendirtes kohlensaures Calcium mit Schwefligsäuregas behandelt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so bildet sich ein feiner, körniger Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist und die Zusammensetzung $CaSO_3 + 2H_2O$ besitzt. Beim Erhitzen bis 80° entlässt das Salz dreiviertel seines Wassergehaltes, bei 100° alles Wasser,

[1]) F. Schott, Dingl. pol. Journ. **202**, 52.

Digitized by Google

über 450° zerfällt es in ein Gemisch von CaS und $CaSO_4$, das nach Förster[1]) phosphorescirt. Das Salz löst sich sehr leicht in wässriger schwefliger Säure; aus der stark sauren Lösung krystallisirt es beim längeren Stehen unter der Glocke über Vitriolöl, in concentrirter Lösung ziemlich bald, in sehr feinen, glänzenden, luftbeständigen Nadeln. Diese wurden analysirt a) zwischen Fliesspapier getrocknet, b) über Schwefelsäure, c) auf dem Wasserbade, d) im Trockenschrank bei 100° getrocknet, e) Analyse des durch Alkohol aus stark saurer Lösung gefällten Salzes.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst mit oxalsaurem Ammon gefällt, die Basis als Oxyd bestimmt; der Gehalt an schwefliger Säure wurde aus dem beim Glühen beständigen Sulfat berechnet, die Differenz ergiebt das Wasser.

Folgende Analysen wurden ausgeführt:

a)	0,5070	Grm.	Substanz	ergaben	0,1816	Grm.	CaO
	0,4772	„	„	„	0,4149	„	$CaSO_4$
b)	1,1006	„	„	„	0,3930	„	CaO
	0,8763	„	„	„	0,7661	„	$CaSO_4$
c_1)	0,4740	„	„	„	0,2041	„	CaO
	0,3294	„	„	„	0,3466	„	$CaSO_4$
c_2)	0,5733	„	„	„	0,2505	„	CaO
	0,6219	„	„	„	0,6578	„	$CaSO_4$
c_3)	0,5674	„	„	„	0,2486	„	CaO
d_1)	0,3292	„	„	„	0,1533	„	CaO
	0,2378	„	„	„	0,2690	„	$CaSO_4$
d_2)	0,2981	„	„	„	0,1393	„	CaO
e_1)	1,3266	„	„	„	0,4744	„	$CaSO_4$
	0,7652	„	„	„	0,6639	„	$CaSO_4$
e_2)	1,4380	„	„	„	0,5148	„	CaO

Aus diesen gefundenen Zahlen berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a	b	e_1	e_2
CaO	35,89	35,82	35,89	35,76	35,80 %
SO_2	41,03	40,92	41,14	40,83	(40,83) „
$2H_2O$	23,08	23,26	22,97	23,41	23,37 „
$CaSO_3 + 2H_2O$	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00 %

[1]) Pogg. Ann. **133**, 239.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:		
		c_1	c_2	c_3
$2CaO$	43,41%	43,06	43,70	43,81%
$2SO_2$	49,61	49,52	49,78	—
H_2O	6,98	7,42	6,52	—
$2CaSO_3 + H_2O$	100,00%	100,00	100,00	—

	Berechnet:	Gefunden:	
		d_1	d_2
CaO	46,66 %	46,56	46,72 %
SO_2	53,34 „	53,23	(53,23) „
$CaSO_3$	100,00 %	99,79 %	99,95 %

Aus obigen Analysen ergiebt sich, dass das aus saurer Lösung durch Krystallisation oder durch Alkohol gefällte Salz das neutrale mit 2 Mol. H_2O ist, und dass dieses beim Trocknen bei 80° dreiviertel, bei 100° alles Krystallwasser verliert. Das von Rammelsberg durch Verdunsten aus saurer Lösung erhaltene Salz $2CaSO_3 + H_2O$ entspricht dem auf dem Wasserbade getrockneten (c). Ein saures Sulfit existirt in festem Zustande nicht. Ob es in Lösung vorkommt, lässt sich nicht nachweisen. Wässrige schweflige Säure ist für alle in Wasser unlöslichen Sulfite ein Lösungsmittel. In welcher Weise das in wässriger schwefliger Säure gelöste $CaSO_3$ bei der Reinigung der Holzfaser wirkt, ist noch unaufgeklärt, wahrscheinlich tritt nur das $CaSO_3$ in Action, während die überschüssige schweflige Säure als Lösungsmittel des ersteren dient.

Das Baryum- und das Strontiumsalz sind analog dem des Calciums in seinen Eigenschaften und Wirkungen. Aus den Chloridlösungen fällt schwefligsaures Alkali das Sulfit in fein körniger Masse. Baryum- und Strontiumsulfit lösen sich reichlich in wässriger schwefliger Säure; aus dieser Lösung krystallisirt das Baryumsalz in sechsseitigen Prismen, das Strontiumsulfit in krystallinischen Körnern, beide als neutrale Salze ohne Krystallwasser.

Nach Birnbaum und Wittich[1]) absorbirt Baryt SO_2 bei 200° langsam, schneller bei 230°, Strontian bei 230° langsam, bei 290° schneller; es entstehen die neutralen Salze die bei Rothgluth zerfallen nach der Formel:

[1]) Wittich, Inaugural-Dissert. Freiburg 1880, S. 27.

Digitized by Google

$$4\,BaSO_3 = 3\,BaSO_4 + BaS$$
$$4\,SrSO_3 = 3\,SrSO_4 + SrS.$$

Nach Förster phosphorescirt dies Gemisch, besonders das des Strontiums gelb bis gelbgrün.

Es wurden die aus saurer Lösung durch Krystallisation erhaltenen Salze analysirt; Baryt und Strontian aus dem Sulfat berechnet.

1. 0,6732 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,7221 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,7384 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,7869 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
BaO	70,04 %	70,43 %	69,98 %
SO_2	29,96 „	—	—
$BaSO_3$	100,00 %		

1. 0,8492 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,9264 Grm. $SrSO_4$.
2. 0,7886 Grm. Substanz mit H_2SO_4 eingedampft, ergaben 0,8639 Grm. $SrSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
SrO	61,79 %	61,53 %	61,79 %
SO_2	38,21 „	—	—
$SrSO_3$	100,00 %		

Die gefundenen Procente entsprechen den Formeln $BaSO_3$ und $SrSO_3$; ein saures Salz existirt nicht.

Das Bleisalz.

Bezüglich seines Sulfits hat das Blei viel Aehnlichkeit mit den Erdalkalien und mit dem Thallium. Dasselbe entsteht, wenn man kohlensaures Blei in Wasser suspendirt und so lange schweflige Säure einleitet, bis alle Kohlensäure vertrieben ist, oder durch Fällen einer Bleisalzlösung mit schwefligsaurem Alkali. Das Salz ist körnig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in wässriger, schwefliger Säure. Es ist geschmacklos, löst sich in Säuren und zerfällt beim Erhitzen nach der Formel:

$$5\,PbSO_3 = SO_2 + 3\,PbSO_4 + PbS + PbO.$$

Ein saures Salz existirt nicht.

Digitized by Google

Bei der Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes wurde Blei als Sulfat, die schweflige Säure nach vorhergegangener Oxydation als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

1. { 1,2019 Grm. Substanz gaben 1,2686 Grm. $PbSO_4$
   { 1,2569 „ „ „ 1,0164 „ $BaSO_4$
2. 1,3773 „ „ „ 1,4613 „ $PbSO_4$.

Daraus berechnet sich:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
PbO	77,70 %	77,68	78,27 %
SO_2	22,30 „	22,21	—
$PbSO_3$	100,00 %	99,89	—

Aus den gefundenen Procenten berechnet sich die Formel: $PbSO_3$.

Sulfite der Magnesiumgruppe.

Magnesium, Zink und Kadmium bilden nur neutrale Salze, die sich in wässriger schwefliger Säure lösen; aus diesen Lösungen krystallisiren die neutralen Salze, wie auch solche nur durch Alkohol gefällt werden.

Das Magnesiumsalz erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in dem kohlensaure Magnesia oder Magnesiumoxyd vertheilt ist. Die Lösung, auf dem Wasserbade oder unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet, giebt dasselbe Salz in wasserhellen, durchsichtigen Krystallen, die sich an der Luft oxydiren, in etwa 25 Theilen Wasser sich lösen. Beim Erhitzen geben sie ihr Wasser ab und zerfallen, allmählich als braune, gelbe, zuletzt weisse Masse zusammensinternd, die $MgSO_4$ enthält.

Muspratt liess das Salz a) aus saurer Lösung über Schwefelsäure verdunsten und trocknete zwischen Fliesspapier; Rammelsberg erhielt es b) durch Verdunsten auf dem Wasserbade und Trocknen über Schwefelsäure. Es wurden nach beiden Methoden Salze dargestellt, die alle dieselbe Formel des Rammelsberg'schen Salzes ergaben: $MgSO_2 + 6H_2O$.

Zur Bestimmung der Magnesia wurde das Sulfit in das

Digitized by Google

beständige Sulfat übergeführt, die schweflige Säure mit Chlor oxydirt und als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

a_1)	1,6929	Grm.	Substanz	ergaben	0,9556	Grm. $MgSO_4$
	1,3825	„	„	„	1,5098	„ $BaSO_4$
a_2)	2,0646	„	„	„	1,1662	„ $MgSO_4$
b_1)	1,3016	„	„	„	0,7342	„ $MgSO_4$
	1,3591	„	„	„	1,4843	„ $BaSO_4$
b_2)	1,2605	„	„	„	0,7121	„ $MgSO_4$

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a_1	a_2	b_1	b_2
MgO	18,87	18,81	18,83	18,80	18,83 %
SO_2	30,19	30,02	—	30,04	—
$6H_2O$	50,94	51,17	—	51,16	—
$MgSO_3+6H_2O$	100,00	100,00	—	100,00	—

Die aus den gefundenen Procenten berechnete Formel $MgSO_3 + 6H_2O$ bestätigt die Angaben von Rammelsberg. Ein Salz mit weniger Krystallwasser könnte nur durch Krystallisation bei höherer Temperatur sich bilden. Ein Versuch bestätigte die Voraussetzung. Kocht man die Lösung des schwefligsauren Magnesiumsalzes oder setzt sie in einem Kölbchen in ein auf 150° erwärmtes Oelbald zum raschen Verdunsten, so erhält man eine krystallinische, zusammengebackene Masse eines wasserärmeren Salzes von denselben Eigenschaften des oben beschriebenen.

Die Analyse ergab:

1.	1,1542	Grm.	Substanz	ergaben	0,0729	Grm. $MgSO_4$
	1,1471	„	„	„	1,6809	„ $BaSO_4$
2.	1,1493	„	„	„	0,8704	„ $MgSO_4$.

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
MgO	25,31 %	25,21	25,24 %
SO_2	40,50 „	40,25	—
$3H_2O$	34,19 „	34,54	—
$MgSO_3+3H_2O$	100,00 %	100,00	—

Die hieraus berechnete Formel $MgSO_3 + 3H_2O$ entspricht dem von Muspratt beschriebenen Salze. Es konnte

Digitized by Google

jedoch nur durch Krystallisation erwärmter Lösungen erhalten werden. Ein Salz mit 4 Mol. Wasser, wie es Fourcroy und Vauquelin beschreiben, konnte nicht gewonnen werden.

Das Zinksalz.

Lässt man schweflige Säure auf in Wasser vertheiltes Zinkoxyd längere Zeit einwirken, so löst sich dieses. Auf dem Wasserbade oder über concentrirter Schwefelsäure erhält man das Zinksulfit in prismatischen Krystallen. Aus saurer Lösung fällen Alkohol und Aether dasselbe neutrale Salz nadelförmig. Beim Erhitzen giebt es schweflige Säure und Wasser ab, das Glühprodukt enthält Zinkoxyd und Sulfat.

Muspratt analysirte das zwischen Papier, Rammelsberg das über Schwefelsäure getrocknete Salz. Dasselbe Verfahren wurde in den folgenden Analysen beibehalten. Die Basis wurde aus dem durch kohlensaures Kali gefällten Carbonat als Zinkoxyd bestimmt, die schweflige Säure wie vorher oxydirt und durch Chlorbarium gefällt.

Es werden hier von mehreren ausgeführten Analysen nur einige angegeben. Von dem zwischen Papier getrockneten Salz ergaben die Analysen folgende Resultate:

a_1	0,5137	Grm. Substanz gaben	0,2202	Grm.	ZnO
	0,6725	„ „ „	0,8231	„	$BaSO_4$
a_2)	1,1563	„ „ „	6,4955	„	ZnO

von dem über Schwefelsäure getrockneten Salz:

b)	1,4321	Grm. Substanz gaben	0,3298	Grm.	ZnO
	0,6384	„ „ „	0,7825	„	$BaSO_4$

Es berechnen sich aus den gefundenen Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden: a_1	a_2	b
$2ZnO$	42,63	42,88	42,85	43,42 %
$2SO_2$	33,69	33,62	—	33,67 „
$5H_2O$	23,68	23,50	—	22,91 „
$2ZnSO_3 + 5H_2O$	100,00	100,00	—	100,00 %

Aus den gefundenen Procenten berechnet sich die Formel $2ZnSO_3 + 5H_2O$, die mit der von Rammelsberg

Digitized by Google

gegebenen zusammenfällt; ein Salz von der Formel $ZnSO_3 + 2H_2O$ konnte nicht erhalten werden, wahrscheinlich war das von Muspratt verwendete Material nicht ganz rein, oder es lässt sich die Differenz durch Verlust an Wasser deuten.

Längere Zeit zwischen Papier gepresstes Material ergab bei weiteren angestellten Analysen 48,34 % steigend bis 50,22 % ZnO, das einem Salze $ZnSO_3 + 1H_2O$ (49,70 %) ungefähr entspräche, während das über Schwefelsäure getrocknete Salz von constanter Zusammensetzung blieb.

Auch das mit Alkohol aus saurer Lösung gefällte Salz hat dieselbe Zusammensetzung $2ZnSO_3 + 5H_2O$.

Das Cadmiumsalz.

Durch Behandlung des Kadmiumcarbonats mit wässriger schwefliger Säure und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade erhält man in undeutlichen Krystallen das wasserfreie Cadmiumsulfit, dessen Eigenschaften von Rammelsberg beschrieben wurden. Beim Fällen eines sauren Sulfits aus stark saurer Lösung mit absol. Alkohol wurden feine, silberglänzende Kryställchen eines gewässerten neutralen Salzes erhalten. Muspratt beschrieb dasselbe.

Es wurden beide Salze, a) das Rammelsberg'sche, b) das Muspratt'sche analysirt, die Basis als beständiges Sulfat, die schweflige Säure mit Brom oxydirt und als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

a_1)	0,7009 Grm.	Substanz	ergaben	0,7528 Grm.	$CdSO_4$
	0,7564 „	„	„	0,9137 „	$BaSO_4$
a_2)	1,5647 „	„	„	1,6941 „	$CdSO_4$

Daraus berechnen sich:

	Berechnet:	Gefunden:	
		a_1	a_2
CdO	66,67 %	66,61 %	66,62 %
SO_2	33,33 „	33,18 „	—
$CdSO_3$	100,00 %	99,79 %	—

Formel $CdSO_3$.

Digitized by Google

b_1) { 0,7823 Grm. Substanz gaben 0,7122 Grm. $CdSO_4$
0,4927 „ „ „ 0,5040 „ $BaSO_4$

b_2) 0,9268 „ „ „ 0,8447 „ $CdSO_4$.

Daraus berechnen sich:

	Berechnet:	Gefunden: b_1	Gefunden: b_2
CdO	56,14	56,02 %	56,09 %
SO_2	28,07	28,06 „	—
$2H_2O$	15,79	15,92 „	—
$CdSO_3 + 2H_2O$	100,00	100,00 %	—

entsprechend der Formel $CdSO_3 + 2H_2O$. Die Angaben von Muspratt[1]) und Rammelsberg sind beide richtig.

Ein saures Salz existirt nicht.

Schwefligsaure Thonerde.

Die Ansicht Berthier's, dass aus einer Lösung des Thonerdehydrats in wässriger schwefliger Säure die Thonerde als Hydrat wieder niederfalle, wurde zuerst von Gouginsberg[2]) widerlegt. Muspratt unterwarf dasselbe Material weiterer Analysen und bestätigte die Existenz eines basischen Thonerdesulfits.

Behandelt man frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd in Wasser suspendirt mit schwefliger Säure, so erhält man eine mattgrau gefärbte Lösung; diese, auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt ein graues, feinkörniges Pulver, das sich in kalter wässriger schwefliger Säure löst, beim Erhitzen schweflige Säure abgiebt und in Thonerde übergeht.

Das mit Alkohol und Aether gewaschene, getrocknete Pulver wurde analysirt.

1. 0,6448 Grm. Substanz hinterliessen nach längerem Glühen 0,2753 Grm. Al_2O_3.

0,4749 Grm. Substanz hinterliessen 0,2031 Grm. Al_2O_3.

2. 0,2384 Grm., mit Brom oxydirt und mit $BaCl_2$ gefällt, ergaben 0,2389 Grm. $BaSO_4$.

Es berechnen sich aus den gefundenen Zahlen:

---

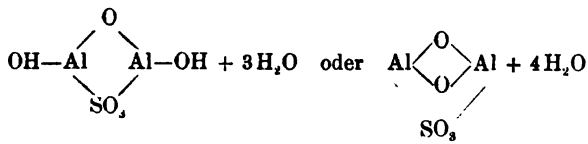
[1]) Pogg. Ann. **64**, 242.

[2]) Ann. Chem. **45**, 132.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
Al_2O_3	43,09 %	42,71	42,76 %
SO_2	26,77 „	27,52	—
$4H_2O$	30,14 „	29,77	—
	100,00 %	100,00	—

Die Zusammensetzung des Salzes: $Al_2O_3SO_2 + 4H_2O$ bestätigt die Angaben Gougginsberg's. Wahrscheinlich ist ein Theil des Krystallisationswassers Constitutionswasser; folgende Formeln entsprechen beiden Ansichten.



Es existirt nur ein basisches Salz.

Salze des Urans.

Es existiren zwei Sulfite des Urans, die in ihrer Constitution bekannten Sulfaten entsprechen, so ein Uranosulfit $Ur(OH)_2SO_3 + H_2O$ analog $Ur(OH)_2SO_4 + H_2O$ und ein Uranylsulfit UrO_2SO_3 + aq. analog UrO_2SO_4 + aq.

Versetzt man nach Rammelsberg eine Auflösung von Uranchlorür mit dem Sulfit eines Alkalis, so entfärbt sich die Flüssigkeit, es fällt ein graugrünes Salz; dieses abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, erwies sich als ein basisches Salz. Die abfiltrirte Lösung enthält noch etwas Salz, das man durch Eindampfen erhalten kann. In Wasser ist das Uransulfit unlöslich, dagegen in wässriger schwefliger Säure leicht löslich. Beim Erhitzen unter Luftabschluss geht es in das Oxydul, bei Luftzutritt in das Oxyduloxyd über.

Zur Analyse wurde ein Theil des Salzes bei Luftzutritt geglüht und die Base in der Form des Oxyduloxyds Ur_3O_8 bestimmt. Die schweflige Säure wurde, durch eine Schmelze mit Soda und Salpeter oxydirt, als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Digitized by Google

1. 0,5821 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,4415 Grm. Ur_3O_8
2. 0,7823 „ „ „ „ „ 0,5923 „ Ur_3O_8
   0,6784 „ „ „ „ „ 0,4221 „ $BaSO_4$

Es berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
UrO_2	73,11 %	72,98 %	72,85 %
SO_2	17,20 „	17,09 „	—
$2H_2O$	9,69 „	9,93 „	—
	100,00 %	100,00 %	—

Die gefundenen Procente entsprechen der Formel $UrO_2SO_2+2H_2O$, die nach Rammelsberg $Ur(OH)_2SO_3+H_2O$ zu schreiben ist.

Das Uranylsalz entsteht, wenn man Uranacetat mit wässriger schwefliger Säure übergiesst und dies einige Zeit stehen lässt. Das gelbe Pulver filtrirt man ab, wäscht es mit Alkohol und trocknet es noch über Vitriolöl. Das citronengelbe Salz ist nur in wässriger und alkoholischer schwefliger Säure löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es beständig, bei schwachem Erhitzen unter Luftabschluss geht es in UrO_3 über, bei heftigem Glühen über dem Gebläse in Ur_3O_8.

Aus der Lösung des Uranylsalzes fällen schwefligsaure Alkalien schwefligsaures Uranyl in gelben Flocken.

Die Analyse erfolgte wie beim Uranosulfit beschrieben.

1. 0,4034 Grm. Subst. gaben nach dem Glühen 0,2697 Grm. Ur_3O_8
   0,6183 „ „ „ „ „ „ 0,3367 „ $BaSO_4$
2. 0,3071 „ „ „ „ „ „ 0,2050 „ Ur_3O_8
3. 0,2484 „ „ „ „ „ „ 0,2002 „ Ur_3O_8
   0,6172 „ „ „ „ „ „ 0,3356 „ $BaSO_4$

Es berechneten sich daraus folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.	3.
UrO_3	67,92	68,12	68,03	68,24 %
SO_3	15,09	14,96	—	15,01 „
$4H_2O$	16,99	16,92	—	16,75 „
	100,00	100,00	—	100,00 %

Das neutrale Uranylsalz hat die Zusammensetzung $UrO_2SO_3+4H_2O$, das Atomgewicht des Urans mit 240 an-

Digitized by Google

genommen. Die Formel für das von Muspratt beschriebene Salz[1]) $Ur_2O_3SO_2 + 3H_2O$ ist ungenau; die Basis UrO_3 mit 71,72 % ist zu hoch gefunden, während SO_2 mit 14,70 % annähernd richtig bestimmt ist.

Ein saures Salz des Urans existirt nicht.

Das Wismuthsalz.

Aus der Gruppe Arsen, Antimon und Wismuth ist nur das Wismuthoxyd als Anhydrid des Trihydroxyds $Bi(OH)_3$ noch Basis genug, um mit der schwefligen Säure ein Salz zu bilden; alle Versuche, ein Sulfit des Antimonoxyds zu erhalten, scheiterten. Muspratt erwähnt in seiner Abhandlung ein Sulfit des Wismuthoxyds, ohne es näher zu untersuchen.

Lässt man Wismuthoxyd längere Zeit in concentrirter wässriger schwefliger Säure stehen, so wirkt diese auf ersteres ein, es bildet sich ein basisches Salz. Man filtrire ab, wasche das Salz mit Alkohol und Aether, trockne es über Vitriolöl. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich, in wässriger schwefliger Säure löst es sich wenig, beim Verdunsten lässt diese Lösung das basische Salz als grauweisse, stark hygroskopische Masse von unangenehmem Geschmack ausfallen. Das trockne Salz ist luftbeständig, giebt beim Erhitzen schweflige Säure ab und verliert über dem Gebläse den Rest von Schwefelsäure, geht in das reine Oxyd über.

Zur Analyse wurde ein Theil bei Luftzutritt längere Zeit geglüht, ein Theil durch eine Schmelze mit Cyankalium zu Metall reducirt. Zur Bestimmung der Säure wurde eine Schmelze mit Soda und Salpeter gemacht, diese mit Salzsäure ausgelaugt, und aus saurer Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt; Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

1.	1,2518	Grm.	Substanz	ergaben	0,9549	Grm. Bi_2O_3
	0,6931	„	„	„	0,4037	„ $BaSO_4$
2.	0,4075	„	„	„	0,3106	„ Bi_2O_3
3.	0,7130	„	„	„	0,487	„ Bi
	0,4701	„	„	„	0,2728	„ $BaSO_4$.

[1]) Atomgewicht Ur = 120.

Digitized by Google

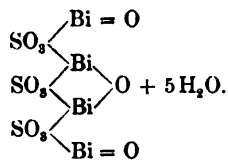
Es berechneten sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
$2Bi_2O_3$	76,69	76,28	76,20	76,19 %
$3SO_2$	15,88	16,01	—	15,94 „
$5H_2O$	7,43	7,71	—	7,87 „
$2Bi_2O_3 . 3SO_2 + 5H_2O$	100,00	100,00	—	100,00 %

Aus diesen Werthen berechnet sich das Verhältniss:

$$Bi_2O_3 : SO_2 : H_2O = 2 : 3 : 5.$$

Auf 2 At. Basis kommen 3 At. Säureanhydrid. Die Constitution des basischen Salzes kann vielleicht durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht werden:



Salze der Eisengruppe.

Von den Salzen der Gruppe „Eisen“ ist bekannt ein Chromoxyd-, ein Manganoxydul-, ein Nickeloxydul- und zwei Kobaltoxydulsulfitsalze.

Das basissche Chromoxydsalz ist durch Danson[1]) zuerst analysirt worden.

Gut ausgewaschenes Chromoxydhydrat löst sich reichlich in wässriger schwefliger Säure. Versetzt man die grün gefärbte Lösung mit Alkohol oder erwärmt sie vorsichtig, so setzt sich ein weisslichgrünes Pulver nieder; dieses hat einen unangenehmen Schwefelgeschmack, enthält schweflige Säure, die es beim Erhitzen entlässt. Beim Kochen der Lösung entweicht alle schweflige Säure, es fällt Chromoxydhydrat.

Zur Analyse wurde ein Theil des Salzes längere Zeit im Tiegel geglüht und so in Cr_2O_3 übergeführt. Die Bestimmung der schwefligen Säure geschah wie früher.

[1]) Chem. Soc. **2**, 205.

Digitized by Google

1.	1,4539	Grm.	Substanz	gaben	0,5522	Grm. Cr_2O_3
	0,5683	„	„	„	0,5025	„ $BaSO_4$
2.	1,2232	„	„	„	0,4701	„ Cr_2O_3
	0,5982	„	„	„	0,5294	„ $BaSO_4$
3.	1,1762	„	„	„	0,4527	„ Cr_2O_3.

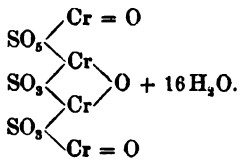
Es berechnen sich daraus folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
$2Cr_2O_3$	38,76	37,98 %	38,43	38,49
$3SO_3$	24,48	24,28 „	24,31	—
$16H_2O$	36,76	37,74 „	37,26	—
$NiSO_3 + 6H_2O$	100,00	100,00 %	100,00	—

Das Atomverhältniss der Bestandtheile ist:

$$Cr_2O_3 : SO_2 : H_2O = 2 : 3 : 16.$$

Die Constitution des Salzes kann wohl durch folgende Formel veranschaulicht werden:



Das Verhältniss der Basis zur Säure ist wie bei dem basischen Wismuthsalz 2 : 3.

Das Mangansalz.

Muspratt sowie Rammelsberg beschrieben ein schwefligsaures Manganoxydulsalz. Ersterer erhielt dasselbe durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in dem Mangancarbonat suspendirt war; die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und in verkorkten Flaschen aufbewahrt. Nach einiger Zeit bedeckte den Boden ein röthlichweisses, körniges Pulver, das SO_2 aber keine H_2SO_4 enthielt. Rammelsberg erhielt dasselbe Salz durch Umsetzung des Manganacetats mit schwefligsaurem Alkali.

Die Eigenschaften des Salzes sind hinlänglich bekannt. Es muss noch erwähnt werden, dass aus saurer Lösung durch Verdunsten oder Ausfällen mit Alkohol dasselbe röthlich-

Digitized by Google

weisse Pulver des neutralen Salzes ausfällt; ein saures existirt nicht.

Zur Analyse wurde ein Theil mit Salzsäure versetzt und mit Soda ausgefällt, die Basis aus Mn_3O_4 berechnet.

Analyse des nach Rammelsberg über Vitriolöl getrockneten Salzes:

a) 1,1366 Grm. Substanz gaben 0,4746 Grm. Mn_3O_4
b) 1,5156 „ „ „ 0,6427 „ Mn_3O_4
c) 1,5005 „ „ „ 0,6329 „ Mn_3O_4
d) 1,4287 „ „ „ 1,8460 „ $BaSO_4$.

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
$2MnO$	39,44	39,18	39,44	39,22
$2SO_2$	35,47	35,50	—	—
$5H_2O$	25,09	25,32	—	—
$2MnSO_3+5H_2O$	100,00	100,00	—	—

Analysen des nach Muspratt zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes:

a) 1,0632 Grm. Substanz gaben 0,4475 Grm. Mn_3O_4
   1,4312 „ „ „ 1,8454 „ $BaSO_4$
b) 1,091 „ „ „ 0,4669 „ Mn_3O_4.

Es berechnen sich daraus:

	Berechnet:	Gefunden:			
		a	b	John	Muspratt
$2MnO$	39,44	39,10	39,71	40,20	42,08 %
$2SO_2$	35,47	35,52	—	59,80	36,30 „
$5H_2O$	25,09	25,38	—		21,77 „
$2MnSO_3+5H_2O$	100,00	100,00	—	—	100,00 %

Aus den gefundenen Procenten aller Analysen ergiebt sich die Zusammensetzung des Manganoxydulsulfits als:

$$2MnSO_3 + 5H_2O \text{ analog } 2ZnSO_3 + 5H_2O.$$

Die Resultate obiger Analysen correspondiren mit denen Rammelsberg's und sind ziemlich dieselben wie die von Dr. John gegebenen. Muspratt bestimmte den Wassergehalt des Salzes durch Glühen mit chromsaurem Blei; es ist leicht

Digitized by Google

möglich, dass bei der einmaligen Analyse ein Fehler vorgekommen ist; die Procente der schwefligen Säure sind weniger ungenau; für die von Muspratt gegebene Formel, $MnSO_3 + 2H_2O$, berechnete sich ja SO_2 zu 37,49 %, während nur 36,30 % gefunden wurden.

Nach obigen Analysen ist es sicher anzunehmen, dass nur ein Salz existirt von der Formel $2MnSO_3 + 5H_2O$.

Das Nickelsalz.

Wenn man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Nickeloxydulhydrat in Wasser vertheilt und mit schwefliger Säure behandelt, so erhält man bei genügendem Wasser eine vollständige grüne Lösung. Diese wurde über Schwefelsäure, auf dem Wasserbade und auf dem Oelbade bei 150° verdunstet; in allen Fällen wurde ein apfelgrünes, körniges Pulver mit übereinstimmenden Eigenschaften erhalten. Bei der Analyse zeigte es sich, dass das auf dem Oelbade durch rasches Verdunsten erhaltene Salz wasserärmer ist, als das bei gewöhnlicher Temperatur und auf dem Wasserbade auskrystallisirte. Beim Erhitzen giebt das Salz zuerst Wasser ab, dann schweflige Säure, wird dunkler gefärbt und hinterlässt einen Rückstand, der ungefähr 48 % des Salzes beträgt. Es enthält nicht nur Nickeloxyd, wie Muspratt mittheilte, sondern ausser diesem noch Schwefelmetall und Sulfat.

Zur Analyse wurde das schwefligsaure Nickel in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt, die Basis als Oxydul bestimmt.

a) Analyse des auf dem Wasserbade,
b) Analyse des über Schwefelsäure,
c) Analyse des auf dem Oelbade auskrystallisirten Salzes.

a)	0,6681	Grm.	Substanz	gaben	0,2031	Grm. NiO
	1,1865	„	„	„	1,1179	„ $BaSO_4$
b)	0,6519	„	„	„	0,1984	„ NiO
c)	0,9472	„	„	„	0,3361	„ NiO
	0,8321	„	„	„	0,9170	„ $BaSO_4$.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

Digitized by Google

	Soll:	Gefunden: a	b		Soll:	Gefunden: c
NiO	30,36	30,39	30,43	NiO	35,55	35,49 %
SO_3	25,91	25,88	—	SO_3	30,33	30,27 „
$6H_2O$	43,73	43,73	—	$4H_2O$	34,12	34,24 „
$NiSO_3+6H_2O$	100,00	100,00			100,00	100,00 %

Formel für Salz a, b ist $NiSO_3 + 6H_2O$.
„ „ „ c ist $NiSO_3 + 4H_2O$.

Obige Analysen bestätigen die Existenz zweier neutraler Nickelsulfite, während Rammelsberg das wasserärmere nicht erhalten konnte.

Durch Fällen der stark sauren Lösung mit Alkohol entsteht ein voluminöser, apfelgrüner Niederschlag, der nach längerem Stehen kleine Kryställchen absetzt, die dem neutralen Salz mit 6 Mol. Wasser entsprechen. Ein saures Salz existirt nicht.

Das Kobaltsalz.

Vom Kobaltoxydul existiren zwei Salze mit verschiedenem Wassergehalt, ein pfirsichblüthrothes und ein braunrothes, ersteres ist das wasserärmere von Rammelsberg, das andere das von Muspratt beschriebene.

Zur Darstellung beider Salze suspendire man frisch gefälltes Kobaltoxydhydrat in Wasser, leite schweflige Säure ein, bis sich alles zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst hat. Lässt man diese über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade verdunsten, so resultirt eine syrupdicke, schwarzbraune Flüssigkeit, aus der beim Erkalten oder längerem Stehen keine Krystalle anschiessen. Alkohol fällt aus diesem Syrup ein rothbraunes Salz, aus verdünnter Lösung als rothbraunen, flockigen Niederschlag; Muspratt hielt diesen für ein schwefligsaures Kobaltoxydul mit 1 At. Wasser; die Analyse ergab 5 At. Wasser. Ob dieses Salz mit dem von Muspratt beschriebenen und analysirten identisch ist, muss dahingestellt bleiben. In Muspratt's Abhandlung ist der Farbe des Salzes keine Erwähnung gethan.

Digitized by Google

Bringt man einen Theil der nicht eingedampften Flüssigkeit in einen Kolben, leitet ein indifferentes Gas, am besten Wasserstoff, ein, um den Wasserdampf zu verdrängen, so entwickelt sich beim Erhitzen schweflige Säure, und ein pfirsichblüthrothes Salz setzt sich in schönen, kleinen Kryställchen ab; dieses ist nur in wässriger, schwefliger Säure, wie das braunrothe, löslich und ist wasserärmer, als dieses.

Beim fortgesetzten Abdampfen scheidet sich nichts mehr ab. Lässt man die abfiltrirte Lösung erkalten und erhitzt dann wieder, so tritt von Neuem Ausfallen ein. Es entwickelt sich keine schweflige Säure mehr und den Boden bedeckt ein rosarothes, fein vertheiltes Pulver eines wahrscheinlich basischen Salzes. Schon auf dem Filter, auch im Vacuum, überzieht es sich mit einer fettglänzenden, dunkelrothbraunen Schicht; es oxydirt sich in ganz kurzer Zeit und ist zur Analyse untauglich. In wässriger schwefliger Säure löst es sich leicht; aus dieser Lösung scheidet Alkohol wieder das rothbraune, neutrale Salz aus.

Muspratt brachte die aufgekochte Lösung des schwefligsauren Salzes in Flaschen, die er verkorkt stehen liess; es schied sich nach längerem Stehen ein Salz in Körnern ab, die Farbe desselben ist nicht angegeben, wahrscheinlich war es das pfirsichblüthrothe Salz, obwohl die Analysen für das wasserreichere, das rothbraune sprechen.

Zur Analyse wurde ein Theil des betreffenden Salzes in verdünnter Schwefelsäure gelöst, im Platintiegel eingedampft und vorsichtig geglüht. Die schweflige Säure wurde wie sonst bestimmt, Wasser aus der Differenz berechnet.

Analyse des rothbraunen Salzes:

a)	0,7335	Grm.	Substanz	gaben	0,4972	Grm.	$CoSO_4$
	0,3277	„	„	„	0,3290	„	$BaSO_4$
b)	0,5747	„	„	„	1,0483	„	$CoSO_4$
	0,9985	„	„	„	0,9960	„	$BaSO_4$

Analyse des pfirsichblüthrothen Salzes:

a)	0,7388	Grm.	Substanz	gaben	0,5865	Grm.	$CoSO_4$
	1,5431	„	„	„	0,6541	„	$BaSO_4$
b)	1,1417	„	„	„	0,9157	„	$CoSO_4$

Digitized by Google

Diesen Zahlen entsprechen:

	für das rothbraune Salz		
	Soll:	Gefunden:	
		a	b
Co	32,71	32,21	32,29
SO_2	28,03	27,51	—
$5H_2O$	39,26	40,28	—
	100,00	100,00	—

Formel: $CoSO_3 + 5H_2O$.

	Für das pfirsichblüthrothe Salz		
	Soll:	Gefunden:	
		a	b
Co	38,86	38,41	38,81
SO_2	33,16	33,08	—
$3H_2O$	27,98	28,51	—
	100,00	100,00	—

Formel: $CoSO_3 + 3H_2O$.

Ein saures Salz des schwefligsauren Kobaltoxyduls existirt nicht.

Das Zinnsalz.

Berthier[1]) giebt an, dass schwefligsaures Ammonium aus Zinnchlorürlösung ein basisches Salz fällt, das in der Kälte theilweise, in der Wärme vollständig ausfällt und beim Kochen schweflige Säure abgiebt, bis es in reines Zinnoxydul übergeht.

Versetzt man eine Zinnchlorürlösung mit irgend einem Alkalisulfit, so färbt sich die Lösung sehr bald goldgelb, wird trüb und setzt goldfarbene Flocken von Zinnsulfid ab, diese Umsetzung erfolgt vielleicht im Sinne folgender Gleichung:

$$6SnCl_2 + 2SO_2 + 8HCl = 5SnCl_4 + SnS_2 + 4H_2O$$

oder $SnCl_2$ reducirt H_2SO_3 zu H_2S und dieses bewirkt die Fällung von Mussivgold.

Verfährt man umgekehrt, fügt zu einer Lösung von Alkalisulfit unzureichende Mengen von Zinnchlorür, so entsteht ein grauweisser Niederschlag eines basischen Sulfits;

[1]) Pogg. Ann. 7, 81.

Digitized by Google

bei einem Ueberschuss von Zinnchlorür löst sich der Niederschlag wieder, die Flüssigkeit riecht stark nach schwefliger Säure und setzt goldgelbes Zinnsulfid ab, dem vielleicht etwas Zinnoxyd beigemischt ist.

Es wurde nun frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Zinnoxydulhydrat mit schwefliger Säure behandelt; es setzte sich ein urangelbes Pulver (a) ab, das sich theilweise in wässriger schwefliger Säure löste. Diese saure Lösung lässt bei geringem Erwärmen ein noch basischeres grauweisses Pulver (b) ausfallen; beim Kochen der Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul ab.

Salz a) schmeckt unangenehm schweflig und verliert beim Stehen und Trocknen über Schwefelsäure einen Theil der Säure, bis es nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Es ist unbeständig, giebt bei geringem Erwärmen im Tiegel SO_2, bei stärkerem Erhitzen Schwefelsäure als weisse Nebel ab und geht über in reines Zinnsäureanhydrid.

Um die Constitution des basischen Salzes zu erkennen, wurden mehrere Analysen ausgeführt. Durch Oxydation des Salze wurde Zinnoxyd von der Schwefelsäure haltenden Lösung getrennt, diese angesäuert mit Chlorbaryum gefällt.

Folgende Analysen wurden ausgeführt:

a_1) Analyse des frischbereiteten, citronengelben, noch feuchten Salzes,

a_2) dasselbe als mattgelbes Salz, kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet,

a_3 und a_4) dasselbe.

a_5) dasselbe als blassgelbes Pulver, längere Zeit über Schwefelsäure gestanden,

b) das beim Erwärmen auf dem Wasserbade ausgefallene, über Schwefelsäure getrocknete, grauweisse Salz.

a_1) 1,0012 Grm. Substanz gaben 0,3775 Grm. SnO_2 u. 0,2436 Grm. $BaSO_4$.

a_2) 0,4852 Grm. Substanz gaben 0,3060 Grm. SnO_2 u. 0,1908 Grm. $BaSO_4$.

a_3) 0,5443 Grm. Substanz gaben 0,3426 Grm. SnO_2 u. 0,2214 Grm. $BaSO_4$.

Digitized by Google

a_4) 0,2822 Grm., scharf geglüht, gaben 0,1787 Grm. SnO_2.
a_5) 0,4223 Grm. Substanz gaben 0,1540 Grm. $BaSO_4$.
0,4637 „ „ „ 0,3519 „ SnO_2.
b) 0,4130 Grm. Substanz gaben 0,3390 Grm. SnO_2 u. 0,0860 Grm. $BaSO_4$.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente: für a_1: 33,68 % SnO; 6,68 % SO_2; 59,64 % H_2O; daraus $SnO : SO_2 = 5 : 2$;

für die folgenden Zahlen:

	Soll:	Gefunden:		
		a_2	a_3	a_4
$5SnO$	57,75	56,19	56,29	56,22 %
$2SO_2$	11,05	10,80	11,17	—
$20H_2O$	31,20	33,01	32,54	—
	100,00	100,00	100,00	—

		a_5			b	
$8SnO$	68,71	67,74		$11SnO$	75,12	73,27 %
$2SO_2$	8,27	10,01		$2SO_2$	6,51	5,72 „
$20H_2O$	23,02	22,25		$20H_2O$	18,37	21,01 „
		100,00			100,00	100,00 %

Aus diesen Zahlen berechnen sich annähernd folgende Formeln:

für a_1 $5SnO, 2SO_2 + x\,aq.$
„ $a_2\,a_3\,a_4$ $5SnO, 2SO_2 + 20H_2O$
„ a_5 $8SnO, 2SO_2 + 20H_2O$
„ b $11SnO, 2SO_2 + 20H_2O.$

Diese Zahlen und Formeln sagen, dass ein fünffachbasisches Zinnsulfit existirt, welches aber sehr unbeständig ist und beim längeren Stehen und Aufkochen mehr und mehr Säure verliert, bis es in reines Zinnoxydul übergeht.

Doppelsalze der Alkalien.

Nach dem Verhalten der neutralen schwefligsauren Salze zu den Halogenverbindungen organischer Kohlenwasserstoffradicale (Strecker's Reaction) ist die Constitution der hypothetischen schwefligen Säure als die einer unsymmetrischen H—SO_2—OH anzunehmen. Die schweflige Säure ist nicht wie die selenige Säure[1]) eine normale Dihydroxyl-

[1]) Michaelis u. Landmann, Ann. Chem. 241, 150.

Digitized by Google

säure $SO\langle^{OH}_{OH}$, in ihr ist der Schwefel sechswerthig, das Radical „Sulfuryl" direct mit H und einer OH-Gruppe verbunden. Nach dieser Auffassung können zwei isomere Doppelsalze existiren.

Es wurden nun Versuche angestellt, aus Lösungen der Doppelsalze der Alkalien, die durch Zufügen berechneter Mengen Carbonat zur Lösung des sauren Sulfits erhalten wurden, Krystalle auszuscheiden, doch konnte bis jetzt noch kein Resultat erzielt werden, da sich Krystalle nur bei anhaltender Winterkälte bilden. Im vergangenen Winter gelang es, wohl ausgebildete, helle, wasserreiche Krystalle der isomeren Doppelsalze darzustellen. Ich behalte mir die Veröffentlichung etwaiger Resultate in dieser Hinsicht vor.

Aus einer conc. Lösung der Doppelsalze fällt Alkohol, besser noch Aether, diese in glänzenden, feinen Kryställchen. Sie zeigen in der Löslichkeit keine Unterschiede, schmecken stark schweflig, verhalten sich beim Erwärmen und Glühen wie die neutralen Alkalisalze. Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

a) { 1,1640 Grm. Substanz ergaben 1,0322 Grm. $KNaSO_4$
   { 0,6510 „ „ „ 0,8537 „ $BaSO_4$

b) { 2,4197 „ „ „ 2,1439 „ $NaKSO_4$
   { 0,6727 „ „ „ 0,8797 „ $BaSO_4$

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	Berechnet:	Gefunden:	
NaKO / KNaO	43,82 %	43,74 %	43,78 %
SO_2	35,95 „	35,92 „	36,02 „
$2H_2O$	20,22 „	20,34 „	20,20 „
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

enstprechend den Formeln:

$NaSO_2OK + 2H_2O$, $KSO_2ONa + 2H_2O$.

Das Kalium-Lithiumsulfit.

Fügt man zu der sauren Lösung des schwefligsauren Lithiums eine berechnete Menge Kaliumcarbonat und verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade, so erhält man

Digitized by Google

einen Syrup, der keine Krystalle ausscheidet. Lässt man die Lösung jedoch einige Zeit in einem Kältegemisch von Schnee und Kochsalz stehen, so bilden sich glänzende, leicht lösliche Krystalle des Doppelsalzes, das über Schwefelsäure getrocknet seinen Glanz nicht verlor. Wesentliche Unterschiede von den neutralen Salzen zeigt es nicht. Zur Analyse wurde das Kalium als K_2PtCl_6 bestimmt und aus der gefundenen Menge Sulfat durch Subtraction der berechneten Menge K_2SO_4 der Lithiumgehalt festgestellt. Der Gehalt an schwefliger Säure wurde aus der gefundenen Menge $PbSO_4$ berechnet; $BaSO_4$ enthält stets Lithium.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0,7480 Grm. Substanz, oxydirt, eingedampft, geglüht und gewogen, gaben 0,7962 Grm. Sulfat; dies gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt, ergab 1,6540 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 0,3494 Grm. SO_2.

0,2717 Grm. Substanz, in HCl gelöst und mit $PtCl_4$ gefällter gaben 0,4959 Grm. K_2PtCl_6; daraus berechnet sich für 0,7480 Grm. Substanz ein Gehalt von 0,4894 Grm. K_2SO_4 und (0,796 Grm. — 0,4894 Grm.) = 0,3068 Grm. Li_2SO_4.

Es enthalten also 0,7480 Grm. angewendeter Substanz 0,2644 Grm. K_2O, 0,08367 Grm. Li_2O und 0,3494 Grm. SO_2.

Es berechnen sich daraus folgende Procente:

	Soll:	Gefunden:
K_2O	34,82 %	35,34 %
Li_2O	11,12 „	11,19 „
$2SO_2$	37,40 „	46,71 „
H_2O	6,66 „	6,76 „
	100,00 %	100,00 %

Das Kalium-Lithiumsalz hat die Formel:

$$2\,KLiSO_3 + H_2O.$$

Das Natrium-Lithiumsulfit.

Eine gemischte Lösung beider Salze lässt auf dem Wasserbade sternförmig zusammengehäufte, kleine, glänzende, Kryställchen ausfallen; die Analyse derselben ergab das schon oben beschriebene neutrale Lithiumsulfit $Li_2SO_3 + H_2O$. Die abfiltrirte Lösung wurde nun in ein Kältegemisch gebracht; nach kurzer Zeit fielen feine, wasserhelle Krystalle

Digitized by Google

des Natrium-Lithiumdoppelsalzes aus. Unter dem Mikroskop konnten Prismen mit monoklinem Habitus erkannt werden. Das Doppelsalz hat die Eigenschaften der neutralen Alkalisalze und zeichnet sich besonders durch stärkere Lichtbrechung aus.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Natrium und Lithium wurde die indirecte Analyse angewendet.

0,3010 Grm. Substanz, oxydirt, eingedampft, geglüht und gewogen, gaben 0,2890 Grm. Sulfat; dies gelöst und mit essigsaurem Blei gefällt, ergab 0,7738 Grm. $PbSO_4$; es berechnen sich für 0,3010 Grm. angewendete Substanz 0,02204 Grm. Na_2O, 0,06504 Grm. Li_2O und 0,1634 Grm. SO_3.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Soll:	Gefunden:
Na_2O	7,48 %	7,33 %
$6Li_2O$	21,58 „	21,61 „
$7SO_3$	53,72 „	54,30 „
$8H_2O$	17,27 „	16,76 „
	100,00 %	100,00 %

Das Doppelsalz hat die Formel:

$$Na_2SO_3 + 6Li_2SO_3 + 8H_2O.$$

Weitere Versuche, an Natrium reichere Krystalle zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem Resultate.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich noch darauf hinweisen, dass ein Vergleich der schwefligsauren und kohlensauren Salze eine unverkennbare Analogie nur in den Salzen der Alkalien zeigt, während eine solche in der Constitution der Metallsalze kaum anzunehmen ist.

Ich hoffe, dass mir durch diese Abhandlung eine Richtigstellung älterer, abweichender Angaben über einige schwefligsaure Salze gelungen, und dass die Zusammensetzung dieser Salze nun endgültig festgestellt ist.

Digitized by Google

Zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter;"

von

Clemens Winkler.

Vor wenigen Tagen ist in diesem Journal ([2] **37**, 91) der einleitende Theil einer von Br. Franke verfassten Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter" erschienen, dessen Inhalt so eigenthümlicher Art ist, dass ich nicht umhin kann, ihn einer kurzen Besprechung zu unterziehen. Ich thue dies absichtlich sofort und ohne den im nächsten Hefte dieses Journals erscheinenden Schluss der Arbeit abzuwarten, wiewohl dieser erst das eigentliche Ergebniss der Franke'schen Untersuchungen bringen wird. Denn so aufrichtig ich mich freuen würde, wenn diese Untersuchungen einen wirklich werthvollen Beitrag zur Lösung der so wichtigen und ernsten Schlagwetterfrage liefern sollten, so wenig kann ich zugeben, dass über diese Frage und das, was damit zusammenhängt, so wie hier geschehen, abgeurtheilt wird, in einer Weise nämlich, die jeden der Sache Näherstehenden in Staunen versetzen muss.

Wer mit solcher Bestimmtheit reformatorisch in eine Angelegenheit eingreifen will, wie Hr. Franke dies hinsichtlich der Klarlegung der bei Entstehung und Bekämpfung der Schlagwettergefahr in Betracht kommenden Verhältnisse zu thun unternommen hat, muss auf dem beschrittenen Gebiete vor Allem gründlich heimisch sein. Das ist nun aber Hr. Franke ganz und gar nicht, ja seine Auslassungen verrathen eine derartige Unbekanntschaft mit dem zur Bearbeitung erwählten Gegenstand, dass sich möglicherweise kein Fachmann herbeilassen wird, mit ihm darüber in Meinungsaustausch zu treten. Auch ich verzichte auf jede künftige Polemik Hrn. Franke gegenüber und begnüge mich damit,

Digitized by Google

im Nachstehenden einige der wichtigeren, hier in Betracht kommenden Thatsachen hervorzuheben.

Im Hinblick auf das seiner Zeit beobachtete, bedenkliche Anwachsen der Schlagwettergefahr in den Steinkohlenbergwerken haben die Regierungen der hauptsächlich dadurch betroffenen Staaten, und zwar ausser der Sächsischen diejenigen von Preussen, Oesterreich, England, Frankreich und Belgien, vor einer Reihe von Jahren Veranlassung genommen, Commissionen einzusetzen, denen die Aufgabe zuertheilt wurde, eingehende Erörterungen über die Entstehung und Zusammensetzung der schlagenden Wetter, sowie über die Bekämpfung der durch sie herbeigeführten Gefahren anzustellen und solchergestalt die für den Erlass erweiterter Schutzmassregeln erforderlichen Unterlagen zu beschaffen. Diese zum Theil noch bestehenden Wettercommissionen setzten sich zusammen ebensowohl aus bewährten, erfahrenen Vertretern der bergmännischen Praxis, wie aus hervorragenden Männern der Wissenschaft, insbesondere der Chemie, der Physik und der Jurisprudenz. Ein Blick in die umfänglichen Berichte jener Commissionen zeigt, mit welchem Ernste und mit welcher Gründlichkeit sie ihre Aufgabe verfolgt haben, zeigt ferner, dass der Boden, auf dem sie fussten, ein durchaus wissenschaftlicher war, dass es ihnen recht wohl gelungen ist, die vollwichtigen Körner der Wahrheit von der allerdings massenhaft aufgehäuften Spreu haltloser Theorien zu sondern, und dass der Erfolg ihres Wirkens gegenüber den schweren Bedrohungen durch eine nie aus der Welt zu schaffende Naturgewalt mindestens als ein sehr bedeutsamer bezeichnet werden darf. Allerdings richtete sich die Thätigkeit gedachter Commissionen hauptsächlich und in erster Linie auf die Abwehr der Schlagwettergefahr, aber die Ergründung der Ursache derselben, die Erörterung von Fragen, wie solche beispielsweise die Möglichkeit oder Unmöglichkeit des Auftretens von flüssigem Methan in grossen Teufen, die Zulässigkeit oder Hinfälligkeit der Falb'schen Theorie betreffen, dieses und vieles Andere ist deshalb wahrlich nicht ausser Acht gelassen worden. Welche Aufmerksamkeit man aber der Zu-

Digitized by Google

sammensetzung der Schlagwetter und den auf dieselbe influirenden Nebenumständen geschenkt hat, das zeigen die zahllosen in besonderen Schlagwetterlaboratorien durchgeführten Analysen, sowie die ebenso fortlaufend vorgenommenen, in den Wetterjournalen niedergelegten Anemometer-, Barometer- und Thermometer-Beobachtungen. Die von Hrn. Franke aufgestellte Behauptung, dass man bisher nur vereinzelt Wetterproben genommen und an das Ergebniss der Untersuchung derselben die weitgehendsten Schlüsse geknüpft hätte, liefert den besten Beweis dafür, wie fremd er den Thatsachen gegenübersteht.

Herr Franke äussert sich ferner, wie folgt:

„Man glaubt nun gefunden zu haben, dass der Kohlenstaub, gemischt mit 3% bis 5% Methan enthaltender Luft, die Schlagwetter herbeiführe. Auf diese Weise ist der Kohlenstaub zum Sündenbock der Wetterexplosionen geworden. — Ich werde die Frage in der folgenden Abhandlung sehr eingehend beleuchten."

Der hier in Aussicht gestellten eingehenden Beleuchtung der Frage über die Theilnahme des Kohlenstaubs an der Entstehung und Fortpflanzung der Schlagwetterexplosionen wird immerhin mit Spannung entgegenzusehen sein, im Uebrigen aber dürfte die citirte Auslassung jedem Fachmann ein Kopfschütteln, wenn nicht ein Lächeln, abzwingen. 3% bis 5% Methan! Nun, man glaubt nicht mehr, sondern man weiss heute mit voller Bestimmtheit, dass der Kohlenstaub auch ohne Anwesenheit irgend welches brennbaren Gases Explosionen erzeugen kann, ebenso, wie es erwiesene Thatsache ist, dass der Methangehalt der Grubenwetter allein, also ohne Beihülfe von Kohlenstaub, die Explosionen zu verursachen vermag.

Was endlich das Verfahren zur chemischen Untersuchung der Grubenwetter anbelangt, so befindet sich Hr. Franke hinsichtlich desselben noch auf einem längst verlassenen Standpunkte. Der von ihm angegebene Verbrennungsapparat ist eine Nachbildung des Coquillion'schen Grisoumeters aus

Digitized by Google

dem Jahre 1877 [1]) mit der unwesentlichen Abänderung, dass an Stelle der bei diesem angewendeten Spirale aus Palladium- oder Platindraht ein Platinband gesetzt worden ist. Eine Beschreibung genannten Apparates findet sich auch in meiner „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase" 1877, 2. Abth. S. 187 und 249; die Handhabung desselben wird in meinem Laboratorium seit Jahren geübt und gelehrt, nur habe ich das sehr zweckmässig construirte Coquillion'sche Verbrennungsgefäss zwischen eine Hempel'sche Gasbürette und eine mit Wasser gefüllte Gaspipette eingeschaltet, welche letztere nach vollzogener Verbrennung behufs Absorption der gebildeten Kohlensäure durch eine Kalipipette ersetzt wird. Die Coquillion'sche Verbrennungsmethode giebt jedoch nur dann brauchbare Resultate, wenn der Gehalt der Grubenwetter an Methan kein zu geringer ist und deshalb kann sie nur ausnahmsweise Anwendung finden. Was ferner die Benutzung von Gasbüretten mit grossem Fassungsraum anbetrifft, so gewährt dieselbe keineswegs die Möglichkeit, genügend richtige Messungen herbeizuführen und ist deshalb längst wieder verlassen worden. Die mit derartigen Apparaten gemachten Erfahrungen sind sogar so üble gewesen, dass ich Bedenken getragen habe, diese Apparate, einschliesslich des Coquillion'schen Grisoumeters, in mein „Lehrbuch der technischen Gasanalyse" (1885) aufzunehmen und erst in der 1886 erschienenen französischen Ausgabe hat (S. 126) letzteres wieder Berücksichtigung gefunden.

Für denjenigen, der der Entstehung der Schlagwetter, der Ursache ihres wechselvollen Auftretens, der Vertheilung des Methans im Wetterstrom u. a. m. nachspüren will, reichen Untersuchungsapparate und Untersuchungsmethoden, wie Franke sie angewendet hat, nicht aus, denn es ist unmöglich, die kleinen dabei in Betracht kommenden Beträge an Methan in einer mit Wassersperrung versehenen Gasbürette auf volumetrischem Wege genau zu bestimmen. Nur durch Titrirung der aus der Methanverbrennung her-

[1]) Compt. rend. 1877, 84, 458.

Digitized by Google

vorgegangenen Kohlensäure, z. B. nach dem von mir angegebenen und durchaus bewährten Verfahren[1]), gelingt es, zu wirklich richtigen Ergebnissen zu gelangen.

Aus den vorstehenden Darlegungen geht zur Genüge hervor, dass die Art und Weise, in welcher Hr. Franke eine ihm entschieden fremdartige Angelegenheit behandelt, eine solche ist, dass sie nicht stillschweigend hingenommen werden kann. Deshalb sei gegen die fast beleidigend zu nennende Behauptung, derzufolge „den Bergingenieuren allerdings eine grosse Menge von Thatsachen über die Schlagwetter bekannt sei, ohne dass sie jedoch deren Zusammensetzung kennten" hiermit Einspruch erhoben und im Gegensatz dazu auf die auch wissenschaftlich hochbedeutenden Arbeiten der Schlagwetter-Commissionen des In- und Auslandes hingewiesen, deren Umfang und Ergebnisse man vor Allem kennen muss, wenn man meistern will.

Freiberg i. S., 19. Februar 1888.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

VI. Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren;

von

Ad. Claus.

Die interessanten Unterschiede, welche die Chinolin-o-sulfonsäure und die isomere p-Sulfonsäure bei gewissen Reactionen zeigen[2]), liessen es wichtig erscheinen, auch die in Metastellung sulfonirten Chinolinabkömmlinge auf ihr Verhalten bei den gleichen Reactionen zu untersuchen. Als ich in diesem Sinn vor etwas länger als einem Jahr eine Untersuchung begann, lagen noch keine Angaben über die

[1]) Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1882, S. 72 u. Lehrb. d. techn. Gasanalyse S. 93.

[2]) Ad. Claus u. Küttner: Ber. 19, 925 u. 2882.

Digitized by Google

auf dem Wege der Synthese aus m-Amidobenzolsulfonsäure zu erwartende Chinolin-m-sulfonsäure vor, und um zugleich die Frage nach der Identität derselben mit der durch Sulfoniren aus dem Chinolin entstehenden, von E. Fischer[1]) als die Anaverbindung angesprochenen, Sulfonsäure zur directen Entscheidung zu bringen, veranlasste ich gleichzeitig Hrn. Lösche die erstere (synthetische), Hrn. Spies die letztere nach den Angaben von Lubavin[2]), Bedall und Fischer[3]) und von Riemerschmied[4]) in grösseren Mengen darzustellen.

Dabei ergab sich nun als Resultat die Thatsache, dass die nach der einen und nach der andern Methode erhaltenen Sulfonsäuren nicht identisch sind, und wir waren daher im ersten Augenblick nicht wenig überrascht, als im vorigen Mai die Veröffentlichung von Lellmann und Lange[5]) erschien, in welcher dieselben nachwiesen, dass die von ihnen synthetisch aus m-Amidobenzolsulfonsäure und die andererseits von La Coste[6]) aus dem Chinolin durch Sulfoniren dargestellten Säuren identisch seien! Da die Angaben Lellmann's bis in das kleinste Detail auf die von Lösche erhaltene Säure stimmten, und wir andererseits verschiedentlich beobachtet hatten, dass beim Sulfoniren des Chinolins die Ausbeuten an der von Spies erhaltenen Meta-Säure je nach Umständen sehr verschieden ausfallen, uns auch schon von der Arbeit Küttner's über die Chinolin-o-sulfonsäure her bekannt war, dass diese Säure je nach den bei ihrer Darstellung eingehaltenen Versuchsbedingungen bald mehr bald weniger leicht rein erhalten werden kann, — so legte sich der Gedanke nahe, dass bei der Sulfonirung des Chinolins je nach Umständen bald die eine, bald die andere Metasulfonsäure in vorwiegender Menge oder auch allein gebildet werden möge. Und in der That ist es Hrn. Dr. Hüetlin, den ich veranlasste, in diesem Sinn eine Reihe von Versuchen auszuführen, gelungen, die Richtigkeit dieser Vermuthung mit aller Sicher-

[1]) Ber. 20, 731. [2]) Ann. Chem. 155, 313.
[3]) Ber. 15, 683 u. 1979. [4]) Das. 16, 721. [5]) Das. 20, 1446.
[6]) La Coste u. Valeur: Das. 20, 95.

Digitized by Google

heit zu beweisen. Danach wird die von Spies erhaltene und im Folgenden etwas ausführlicher beschriebene — der Einfachheit wegen will ich sie vorläufig als Meta-Sulfonsäure bezeichnen — Säure gewonnen, wenn man die Sulfonirung des Chinolins mit einer rauchenden, etwa 10%—20% Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure bei einer Temperatur, die 125°—130° nicht überschreitet, ausführt. Die Ausbeuten betragen immer nur einige wenige Procente der in Reaction gebrachten Chinolinmenge neben Orthosulfonsäure und der zweiten, also als Anaverbindung bezeichneten Sulfonsäure. Wird die Sulfonirung bei höherer Temperatur, nicht unter 170° ausgeführt, dann entsteht die Metasulfonsäure nicht, sondern man erhält bei 170°—180° ein Gemenge von nur Ortho- und Ana-Sulfonsäure.

In dem kürzlich erschienenen Decemberhefte der Wiener Monatshefte (vom 25. Januar) hat Hr. Georgiewics (S. 639) nachgewiesen, dass beim Erhitzen des Chinolins mit engl. Schwefelsäure auf 220° nur Ortho-, beim Erhitzen auf 300° nur Para-Sulfonsäure entsteht; fasst man dieses mit den oben ausgeführten Daten über die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure zusammen, so hat man in diesen Sulfonirungsvorgängen des Chinolins wohl eines der eklatantesten und elegantesten Beispiele für die Mannigfaltigkeit, in welcher durch veränderte Versuchsbedingungen die Substitutionsvorgänge verändert werden und zu den verschiedenen möglichen Isomeren führen können. (Vergl. Ber. 13, 902.)

Mit diesem Nachweis nun, dass unter Umständen neben der Orthosulfonsäure die beiden Metaverbindungen entstehen können, erhalten wohl die wesentlichsten in den Angaben von La Coste und Valeur einerseits, Fischer und Bedall und Riemerschmied andererseits vorhandenen Widersprüche ihre einfache Erklärung.

Von den drei Sulfonsäuren ist die Metaverbindung die in Wasser am leichtesten lösliche, und sie kann von den beiden anderen Säuren ebensowohl in freier Form, wie in Form des Baryt- oder Kalksalzes durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Uebrigens gelingt auch die Trennung der Orthosäure und Anasäure durch fractionirte Krystallisation des Kalk- (resp. Baryt-)salzes in wässriger Lösung. Es scheiden sich beim langsamen Krystallisiren

Digitized by Google

zuerst stets die grossen, glasglänzenden, monoklinen Krystalle des orthosulfonsauren Kalksalzes, welche 9 Mol. Krystallwasser enthalten, aus, dann folgen bei einer gewissen Concentration dazwischen, nachher in der abgegossenen Mutterlauge rein die kleinen Nadeln des anasulfonsauren Kalks, welche, wie schon La Coste und Valeur angegeben haben, 5 Mol. Wasser[1]) enthalten; und erst aus der zu einem ganz dicken Syrup concentrirten Mutterlauge erhält man das Kalksalz der Metasulfonsäure in mikroskopisch kleinen, meist zu Wärzchen aggregirten Nadeln, die, wie weiter unten nachgewiesen, 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Die von La Coste und Valeur zur Trennung der Ortho- und Anasäure empfohlene Methode mittelst Quecksilberoxyd scheint nach unseren Erfahrungen keinen besondern Vortheil zu bieten.

Chinolin-m-sulfonsäure.

(Nach den Untersuchungen von Georg Spies.)

Die Chinolin-m-sulfonsäure ist wie schon erwähnt in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt erst aus den zur Syrupsconsistenz eingeengten Lösungen in kleinen, farblosen, glänzenden Nädelchen. In Alkohol ist sie schwerer löslich, wird aber auch aus dieser Lösung nicht in deutlicheren Krystallen erhalten. Einen Schmelzpunkt haben die Krystalle nicht, sie sind noch bei 300° beständig und erleiden erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Aufblähen Zersetzung.

Das Natrium- und das Kaliumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich, sie scheiden sich erst aus den stark concentrirten Lösungen beim Eindunsten das erstere mehr in körnigen Massen, das letztere in undeutlichen Krystallkrusten ab. — Das Natriumsalz enthält 3 Mol. Wasser:

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3Na+3H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 14{,}95\ \%$	15,0 %.

Das Kaliumsalz enthält $1^1/_2$—2 Mol. Wasser:

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3K+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 12{,}7\ \%$	11,0 %.

[1]) Lösche fand 16,1 % H_2O — berechnet 16,4 %.

Digitized by Google

Beide Salze ziehen Feuchtigkeit an der Luft an und verlieren ihr Wasser vollständig bei 120°.

Das Calciumsalz: $(C_9H_6N.SO_3)_2.Ca + 4H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich, bildet kleine körnige Ausscheidungen, die unter dem Mikroskop als aus Nädelchen bestehende warzenförmige Gruppirungen erkannt werden.

Berechnet:	Gefunden:	
$H_2O = 13{,}63\ \%$	$13{,}67\ \%$	$14{,}0\ \%$.[1])

Das Baryumsalz: $(C_9H_6N.SO_3)_2.Ba + 4H_2O$ scheidet sich aus der bis zur gallertartigen Consistenz eingedampften wässrigen Lösung in weissen Krusten ab, die auch unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheinen.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 11{,}52\ \%$	$11{,}61\ \%$
$Ba = 21{,}8$ „	$21{,}78$ „

Für das bei 120° entwässerte Salz:

$Ba = 24{,}7\ \%$	$24{,}7\ \%$

Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in körnigen, aus Nadeln bestehenden Aggregaten aus. Es ist gegen die Einwirkung des Lichtes sehr empfindlich. — Das Bleisalz ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung als undeutlich krystallinisches Pulver, das kein Wasser enthält, ab.

Berechnet:	Gefunden:
$Pb = 33{,}2\ \%$	$33{,}0\ \%$.

Das Kupfersalz bildet ein dunkelgrünes, nicht glänzendes, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver mit 2 Mol. Wasser.

Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2.Cu+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}99\ \%$	$6{,}91\ \%$.

Das Chinolin-m-sulfonchlorid: $C_9H_6N.SO_2Cl$, entsteht leicht durch Zusammenreiben von Phosphorpentachlorid mit den trocknen Salzen in einer erwärmten Schale. Das Chlorid wird durch Wasser leichter, als dies sonst im Allgemeinen für Sulfonchloride gilt, zersetzt. Man muss

[1]) Bestimmung von Dr. Hüetlin.

Digitized by Google

daher zur Trennung vom Phosphoroxychlorid die Reactionsmasse in viel Aether aufnehmen, ehe man mit Wasser ausschüttelt. Aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt dann beim Eindunsten das Chlorid als eine braune, zähe Masse, die nun, nachdem sie einmal ausgeschieden, in Aether und Chloroform kaum mehr löslich ist: ein Verhalten, das sie mit dem Chlorid der Chinolin-p-sulfonsäure theilt. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,61 %	15,85 %.

Das Chinolin-m-sulfamid: $C_9H_6N.SO_2NH_2$, wurde in der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids leicht erhalten. Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers ab, dessen Schmelzpunkt zu 119° (uncorr.) bestimmt wurde.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,46 %	13,68 %.

Durch Umsetzung des Silbersalzes der Chinolin-m-sulfonsäure mit Halogenalkylen entstehen nicht die Ester, sondern wie bei der p-Sulfonsäure die mit denselben isomeren Betaïne.

Chinolinäthyl-m-sulfonbetaïn: $C_9H_6N.SO_3C_2H_5$. Jodäthyl wirkt auf das Silbersalz beim Erhitzen im geschlossenen Rohr erst bei einer Temperatur von 140° ein. Der mit Jodsilber durchsetzte orangerothe Röhreninhalt ist in Aether und Chloroform ganz unlöslich, wird dagegen von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisiren strahlig angeordnete Complexe von feinen Nadeln, die in Wasser recht leicht löslich sind, aus dieser Lösung auch nach längerem Kochen und Eindampfen unverändert wieder erhalten werden und sich in allen ihren Eigenschaften als Betaïn charakterisiren. Sie schmelzen bei 275° (uncorr.)

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,69 %	55,93 %
H = 4,64 „	4,75 „

Digitized by Google

Durch Einleiten von salzsaurem Gas in die heisse Lösung der Säure in Alkohol konnte ebensowenig wie durch Umsetzung des Sulfonchlorids mit Natriumalkoholat das Betaïn erhalten werden. Die eingehendere Untersuchung dieses Betaïns wird im Zusammenhang mit einer grösseren Arbeit über Betaïne der verschiedensten Art und Provenienz fortgesetzt.

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Chinolin-m-sulfonsäure entsteht in der Kälte ein (oder mehrere) Additionsprodukt von sehr geringer Beständigkeit. Bei Wasserbadtemperatur wird die Sulfongruppe durch Brom verdrängt und es entsteht nun ein in farblosen Nadeln krystallisirendes:

Bibromchinolin, welches bei 255° (uncorr.) schmilzt und unzersetzt ebenfalls unter Bildung von Nadeln sublimirt.

Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br = 55,87 %	55,97 %.

Durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Chinolin-m-sulfonsäure mit etwa dem dreifachen Gewicht Brom wird, neben einer harzigen Substanz, ein

Tribromchinolin erhalten, welches in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 199° schmelzen.

Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br = 65,57 %	65,73 %.

In der Kalischmelze liefert die Chinolin-m-sulfonsäure ein Oxychinolin, für das wir den Schmelzpunkt noch nicht haben bestimmen können: Dasselbe beginnt schon bei 165° sich zu bräunen und weich zu werden, und ist — allerdings können wir das von uns untersuchte Präparat nicht ganz zuverlässig als rein bezeichnen — schon unter 200° zu einer schwarzen Masse zerflossen, ohne dass sich ein präciser Schmelzpunkt beobachten lässt. Bei der gleichen Reaction liefert die Chinolin-ana-sulfonsäure — der Versuch wurde von Hrn. Lösche mit einem synthetisch dargestellten Präparat ausgeführt — dagegen ein Oxychinolin, welches, nach dem

Digitized by Google

Reinigen mit Hülfe des Platinsalzes, den Schmelzpunkt[1]) ganz scharf zu 224° (uncorr.) ergab.

Von den Salzen der Chinolin-o-sulfonsäure ist bis jetzt nur das Kalksalz beschrieben. Hr. Spies hat die folgenden Salze dieser Säure dargestellt, die sich sämmtlich durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und durch ihr Krystallisationsvermögen von den entsprechenden Salzen der m-Sulfonsäure unterscheiden.

Das Natriumsalz bildet schneeweisse, kleine Nadeln, welche 5 Mol. Krystallwasser enthalten:

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3Na+5H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 28{,}03\ \%$	27,84 %.

Das Kaliumsalz krystallisirt in glänzenden, farblosen, meist sternförmig gruppirten kleinen Säulchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $C_9H_6N.SO_3K+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 12{,}72\ \%$	12,44 %.

Das chinolin-o-sulfonsaure Blei ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Krystallsäulchen, die kein Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2.Pb$:	Gefunden:
$Pb = 32{,}98\ \%$	33,22 %.

Das Kupfersalz bildet kleine Nadeln von grüner Farbe, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten:

Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2.Cu+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}9\ \%$	7,0 %.

Wie schon früher[2]) gezeigt wurde, lässt sich die Chinolin-o-sulfonsäure als solche nicht direct bromiren, und ich hatte gelegentlich die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht bei der Einwirkung von Brom auf den Ester dieser Sulfonsäure eine directe Bromirung zu erwarten wäre. In

[1]) Ber. **16**, 722. Ich lasse die Untersuchungen über diese Oxychinoline fortsetzen, um die sich widersprechenden, verschiedenen Angaben aufzuklären.

[2]) Ber. **20**, 2882.

Digitized by Google

der That haben die Versuche, welche Hr. Spies ausgeführt hat, diese Erwartung als zutreffend constatirt.

Behandelt man eine Chloroformlösung von Chinolin-o-sulfonsäureester mit Brom, so findet in der Kälte sowohl, wie bei Wasserbadtemperatur nur Addition statt, wenigstens soweit die Einwirkung den Chinolinrest betrifft, denn man erhält aus diesen höchst unbeständigen Produkten schliesslich unveränderte Chinolin-o-sulfonsäure wieder. Ob in dem Aethylreste des Esters unter diesen Umständen eine Substitution stattfindet, das muss vor der Hand noch dahingestellt bleiben; unwahrscheinlich ist es nicht, da immer Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgt. Ein derartiges Produkt, das in der Kälte erhalten und mit aller Vorsicht isolirt war, ergab bei der Analyse einen Gehalt von 50,27% Brom, während die Formel: $C_9H_6N.SO_3.C_2H_4Br + Br_2$ 50,31% Brom verlangt.

Eine Substitution des Broms im Chinolinrest der o-Sulfonsäure erfolgt erst, wenn die Chloroformlösung des Esters mit 3 Mol. Brom im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt wird. Die aus der Chloroformlösung ausgeschiedene gelbbraune Reactionsmasse wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält so beim schliesslichen Umkrystallisiren aus heissem Wasser die entstandene:

Bromchinolin-o-sulfonsäure: $C_9H_5BrN.SO_3H$, in glänzenden, prismatischen Säulen, die in Aether, Chloroform, Benzol nicht, in Alkohol, auch in heissem, und ebenso in kaltem Wasser schwer löslich sind. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt und erleiden beim Erhitzen erst oberhalb 350° Zersetzung. Eine Brombestimmung führte Hr. Spies mit folgendem Resultat aus:

Berechnet für $C_9H_5BrN.SO_3H$:	Gefunden:
Br = 28,0%	28,6%.

Von Derivaten dieser Säure sind die folgenden dargestellt und untersucht:

Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die 1 Mol Krystallwasser enthalten:

Digitized by Google

Berechnet für $C_9H_5BrN.SO_3Na+H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 5{,}44\ \%$	$5{,}24\ \%$.

Das Kaliumsalz, gleichfalls leicht löslich, krystallisirt in charakteristischen, blumenkohlartigen Aggregaten, die kein Krystallwasser enthalten. — Das Calciumsalz bildet dem Kaliumsalz ähnliche, aus feinen Nädelchen bestehende, warzenförmige Aggregate. — Das Baryumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, bildet keine deutlichen Krystalle sondern krystallinische Krusten, die frei von Krystallwasser sind. Die lufttrockne Substanz liess finden:

Berechnet für $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ba$:	Gefunden:
$Ba = 19{,}21\ \%$	$19{,}45\ \%$.

Das Kupfersalz, in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, dunkelgrünen Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_5BrN.SO_3)Cu+2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 5{,}35\ \%$	$5{,}43\ \%$.

Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden, meist zu Büscheln vereinigten Säulchen ohne Krystallwasser. — Das Silbersalz fällt aus den concentrirten Salzlösungen auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, klumpiger Niederschlag. Aus Wasser, in dem es schwer löslich ist, krystallisirt es in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser, ist lichtbeständig und färbt sich erst beim Erhitzen auf 110° braun.

Berechnet für $C_9H_5BrN.SO_3Ag$:	Gefunden:
$Ag = 27{,}3\ \%$	$27{,}5\ \%$.

Das Bromchinolin-o-sulfonchlorid bildet beim Eindunsten der ätherischen oder Chloroform-Lösung blumenkohlartig geformte Massen; es ist gegen Wasser ziemlich beständig und schmilzt bei 88° (uncorr.).

Berechnet für $C_9H_5BrN.SO_2Cl$:	Gefunden:
$Cl = 11{,}56\ \%$	$11{,}62\ \%$.

Das Bromchinolin-o-sulfamid: $C_9H_5BrN.SO_2NH_2$, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, die in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 185° (uncorr.).

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
N = 9.75 %	9,96 %.

Der Bromchinolin-o-sulfonsäureester:

$$C_9H_5BrN.SO_3.C_2H_5,$$

entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur. Er bildet beim Eindunsten seiner ätherischen Lösung eine krystallinisch strahlige Kruste. Sein Schmelzpunkt liegt bei 98° (uncorr.).

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Bromchinolin-o-sulfonsäure wurde unter verschiedenen Umständen ein in gelben, glänzenden Prismen krystallisirendes Tribromchinolin erhalten, welches bei 205° (uncorr.) schmilzt und von dem von Claus und Küttner[1]) bei der Einwirkung von Brom aus der (unbromirten) Chinolin-o-sulfonsäure erhaltenen Tribromchinolin vom Schmelzpunkt 198° das in farblosen Nadeln krystallisirt, bestimmt verschieden ist.

Die Brombestimmung dieses neuen Tribromchinolins ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 65,57 %	65,75 %.

Ich unterlasse es, schon jetzt auf eine Besprechung der Beziehungen dieser Tribromchinoline einzugehen, und möchte zum Schluss nur darauf hinweisen, dass Hr. Lösche mit einer Untersuchung der Chinolin-ana-sulfonsäure in der gleichen Richtung, in der die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen ausgeführt sind, beschäftigt ist.

Freiburg i. B., Februar 1888.

[1]) Ber. 19, 2883.

Digitized by Google

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

40. Ueber eine neue Isoölsäure, die feste Oelsäure;

von

Mich., Const. und Al. Saytzeff.

In unserer vorhergehenden gemeinschaftlichen Arbeit[1]) hatten wir unter anderem mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jodstearinsäure (erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf gewöhnliche Oelsäure) sich neben der gewöhnlichen Oelsäure auch eine isomere Säure, von uns „feste Oelsäure" genannt, bildet. In derselben Arbeit[2]) hatten wir weiter darauf hingewiesen, dass die Bildung dieser neuen Säure auch bei der Destillation von Oxystearinsäure, die durch successive Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf gewöhnliche Oelsäure gewonnen wurde, vor sich geht. Indem wir über diese Resultate unserer Arbeit damals nur in Form einer vorläufigen Mittheilung referirten, versprachen wir zugleich, in einem besonderen Aufsatze eine detaillirte Beschreibung sowohl der Gewinnungsmethoden als auch der Eigenschaften und Umsetzungen dieser neuen Säure zu liefern.

Destillation der Oxystearinsäure. Obgleich bei der Destillation der Oxystearinsäure unter gewöhnlichem Druck sich feste Oelsäure bildet, so erfolgt hierbei doch, da unter diesen Bedingungen die Temperatur sehr bedeutend steigt (die Destillation erfolgt zwischen 345° und 390°), eine weitere, ziemlich tief greifende Zersetzung eines gewissen Theiles der Oxystearinsäure, unter Bildung zweibasischer, gesättigter Säuren und neutraler ölartiger Produkte. In Berücksichtigung dieses Umstandes, um eine grössere Ausbeute von fester Oelsäure zu erhalten, führten wir die Destillation unter vermindertem Drucke, gewöhnlich unter einem

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 385.

[2]) Das. [2] **35**, 390.

Digitized by Google

solchen von 100 bis 150 Mm., aus. Hierbei erfolgt die Destillation zwischen 280° und 300°, und die Bildung zweibasischer gesättigter Säuren, gleichermassen auch der neutralen Oele, findet fast gar nicht statt; ausserdem verbleibt in dem Destillationsapparate sehr wenig harzige Substanz, welche sonst bei der Destillation der Oxystearinsäure unter gewöhnlichem Druck einen recht bedeutenden Procentsatz ausmacht.

Während der Destillation unter vermindertem Druck wurden gesondert zwei Fractionen, eine bis 285°, die zweite von 285° bis 300°, gesammelt. Die erste kleine Fraction zeigt nach dem Umschmelzen über Wasser den Schmelzpunkt bei 67° und den Erstarrungspunkt bei 45°, und enthält einen recht bedeutenden Procentgehalt von Oxystearinsäure. Die zweite Fraction schmilzt, ebenfalls nach dem Umschmelzen über Wasser, bei 35° und erstarrt ungefähr bei 31°; diese letzte Fraction nun, als hauptsächlich aus der neuen und der gewöhnlichen Oelsäure bestehend, diente zur Ausscheidung der festen Oelsäure in reinem Zustand. Zu letzterem Zwecke wurde die ganze Fraction in das Natronsalz verwandelt, dasselbe nachher durch $ZnSO_4$ gefällt und das Zinksalz wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt. Bei dieser Operation bleibt das Zinksalz der Oxystearinsäure ungelöst, die Zinksalze der Oelsäuren dagegen gehen in Lösung über. Das beim Erkalten der alkoholischen Lösung auskrystallisirende Zinksalz enthält hauptsächlich feste Oelsäure, das in Lösung verbleibende Zinksalz dagegen stellt ein Gemenge von Salzen beider Oelsäuren dar. Die aus dem auskrystallisirten Zinksalze durch Kochen mit H_2SO_4 freigemachte Säure wird wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise wird eine Säure erhalten, die bei 43°—45° schmilzt, bei 44°—43° erstarrt und bei der Analyse Resultate liefert, die genau der Zusammensetzung der Oelsäure entsprechen.

1. 0,1450 Grm. der Substanz gaben 0,4080 Grm. CO_2 und 0,1635 Grm. H_2O.

2. 0,1860 Grm. der Substanz gaben 0,5220 Grm. CO_2 und 0,2040 Grm. H_2O.

Digitized by Google

	In Procenten:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$
C	76,73	76,54	76,59
H	12,53	12,19	12,04

Die Salze dieser Säure wurden folgendermassen dargestellt: Das Natronsalz durch Neutralisiren der alkoholischen Säurelösung beim Erwärmen mit Soda und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol, alle übrigen Salze aber durch Fällung einer wässrigen Lösung des Natronsalzes, welcher etwas Alkohol hinzugefügt worden, vermittelst einer Salzlösung der entsprechenden Metalle.

Das Natronsalz, bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,5075 Grm. des Salzes gaben 0,1180 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,9735 Grm. des Salzes gaben 0,2245 Grm. Na_2SO_4.
3. 0,8005 Grm. des Salzes gaben 0,1925 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{33}NaO_2$
Na	7,53	7,47	7,79	7,56.

Das Kalksalz ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch etwas in heissem Alkohol. Dieses Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

1. 0,5260 Grm. des Salzes verloren beim Erwärmen bis auf 100° an Gewicht 0,0115 Grm. H_2O.
2. 0,7920 Grm. des Salzes verloren beim Erwärmen bis auf 100° an Gewicht 0,0190 Grm. H_2O.
3. 0,5745 Grm. des Salzes gaben 0,1220 Grm. $CaSO_4$.
4. 0,7730 Grm. des Salzes gaben 0,1695 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:				Berechnet für:	
	1.	2.	3.	4.	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Cu+H_2O$;	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Cu$
H_2O	2,19	2,40	—	—	2,90	—
Ca	—	—	6,97	6,45	—	6,64.

Das Barytsalz ist weder in Wasser, noch in Alkohol löslich. Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

1. 0,6135 Grm. des Salzes gaben 0,1965 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,4165 Grm. des Salzes gaben 0,1325 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$
Ba	18,83	18,70	19,59.

Digitized by Google

Das Zinksalz ist in Wasser unlöslich, aber in heissem Alkohol löst es sich. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3845 Grm. des Salzes gaben 0,0495 Grm. ZnO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_2)_2Zn$:
Zn	10,34	10,37.

Es geben also die Analysen der freien Säure, sowie die Bestimmung der Metalle in einigen ihrer Salze, Resultate, die keinen Zweifel darüber lassen, dass die untersuchte Säure die Zusammensetzung der Oelsäure besitzt; ihren Eigenschaften nach, wie dies weiter unten ersichtlich sein wird, ist diese Säure identisch mit der festen Oelsäure, die aus Jodstearinsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali gewonnen wird.

Es erübrigt noch, einiges über die Natur derjenigen Säuren zu berichten, die bei der Destillation der Oxystearinsäure zugleich mit der festen Oelsäure erhalten werden. Wie bereits früher bemerkt, besteht die eine dieser Säuren, deren Zinksalz in Alkohol unlöslich ist, hauptsächlich aus Oxystearinsäure, die andere Säure aber, deren Zinksalz in alkoholischer Lösung verbleibt und ebenso bei dem Umkrystallisiren der festen Oelsäure aus Aether in der Lösung zurückbleibt, stellt ein Gemisch von fester und gewöhnlicher Oelsäure dar. Dieses letztere Säuregemisch nun ist ein leichtschmelzbarer fester Körper. Da man nicht darauf rechnen konnte, aus diesem Gemische die gewöhnliche Oelsäure durch Umkrystallisiren in reiner Form auszuscheiden, so haben wir zum Beweise der Gegenwart dieser letzteren das Gemisch durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Bei einer solchen Oxydation gelang es uns in der That eine Säure abzuscheiden, die alle Eigenschaften der aus gewöhnlicher Oelsäure resultirenden Dioxystearinsäure besass.

Zu der hier von uns beschriebenen Abscheidungsmethode der festen Oelsäure, welche wir bei unseren ersten Versuchen angewandt, müssten wir noch hinzufügen, dass in unseren darauffolgenden Versuchen, insbesondere als wir zur Winterszeit zu arbeiten hatten und hohe Kältegrade benutzen

Digitized by Google

konnten, wir es bedeutend praktischer fanden, die feste Oelsäure aus den Destillationsprodukten durch Umkrystallisiren aus Aether abzuscheiden und erst danach zur endgültigen Reinigung dieselbe in Zinksalz umzuwandeln und das letztere aus Alkohol umzukrystallisiren. Bei dieser Abscheidungsart der Säure wird die recht umständliche und zeitraubende Arbeit des Umkrystallisirens grosser Mengen von Zinksalz aus Alkohol umgangen.

Was den eigentlichen Process betrifft, bei dem die Bildung zweier isomerer Oelsäuren aus einer und derselben Oxystearinsäure erfolgt, so scheint uns, dass derselbe vom theoretischen Standpunkte sich gut erklären lässt, wenn man die Zusammensetzung der Oxystearinsäure durch folgende Formel ausdrückt:

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH_2—CH\,.\,OH—CH_2—COOH.$$

Durch eine solche Formel, welche auf die Zugehörigkeit der Oxystearinsäure zu den Betaoxysäuren hinweist, wird sehr gut sowohl die Neigung dieser Säure, leicht Wasser abzuspalten, als auch ihre Fähigkeit, zwei isomere Oelsäuren zu geben, erläutert. Die Bildung dieser zwei Isomeren wird durch folgende zwei Gleichungen erklärt:

1. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH_2 \\ CHOH \\ CH_2 \\ COOH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH_2 \\ CH \\ \| \\ CH \\ COOH \end{array}$$

2. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH_2 \\ CHOH \\ CH_2 \\ COOH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH \\ \| \\ CH \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$

Die Eigenschaften der festen Oelsäure. Die neue Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Ihr Löslichkeitsvermögen in Alkohol ist so bedeutend, dass sie nur aus sehr concentrirten Lösungen und bei genügend starkem Abkühlen auskrystallisirt. In Aether löst sie sich schwieriger als in Alkohol, und das Löslichkeitsvermögen verringert sich sehr beträchtlich bei

Digitized by Google

Temperaturerniedrigung. Aus der Aetherlösung krystallisirt sie in farblosen rhombischen Tafeln. Die Schmelz- und Erstarrungstemperatur der völlig reinen Säure liegt bei 44°—45°.

Nachdem nun gefunden worden, dass die neue Oelsäure sich bedeutend im Schmelz- und Erstarrungspunkte von der gewöhnlichen Oelsäure unterscheidet, und dass sie, obzwar durch diese Eigenschaft der Elaïdinsäure ähnlich, jedoch von der letzteren durch ihre krystallinische Form und überhaupt durch ihr Aeusseres beträchtlich differirt, so verbleibt noch von grossem Interesse, zur Vergleichung aller dieser Isomeren das Verhalten der neuen Säure zu denjenigen Reagentien zu erforschen, gegen welche das Verhalten der gewöhnlichen und der Elaïdinsäure bereits früher genau studirt worden ist.

Reaction mit Brom. Die neue Säure verhält sich zu Brom ähnlich ihren Isomeren, und zwar nimmt sie zwei Atome Brom auf und liefert ein Bromür von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2Br_2$. Zur Darstellung dieses Bromürs wurde eine abgewogene Menge fester Oelsäure genommen, in trocknem Aether gelöst, und zu dieser Lösung Brom in der Quantität hinzugegossen, die nach der Berechnung zwei Atomen auf ein Molekül Säure entspricht. Das Brom wurde von der Säure, besonders anfänglich, äusserst energisch verschluckt. Nach Hinzufügen der ganzen Menge Brom wurde die ätherische Lösung anfangs in einem warmen Zimmer aufbewahrt, bis der grösste Theil des Aethers sich verflüchtigt hatte, danach in einen Exsiccator mit H_2SO_4 und CaO übergeführt, in welchem sie so lange aufbewahrt wurde, bis beim Wägen kein Gewichtsverlust mehr constatirt werden konnte.

Das quantitative Resultat dieses Versuches war folgendes: 6,4270 Grm. Säure nahmen 3,7380 Grm. Brom auf; nach der Berechnung sind für zwei Atome des hinzu addirten Broms 3,6465 Grm. Brom erforderlich.

Das aus der festen Oelsäure gewonnene Bromür ist seinem äusseren Aussehen nach dem Bromid der gewöhnlichen Oelsäure ähnlich; es stellt eine dicke, schwer beweg-

Digitized by Google

liche, leicht röthlich gefärbte Flüssigkeit dar, die beim Erkalten nicht erstarrt.

Die Bestimmung des Broms in derselben gab folgende Resultate: 0,1930 Grm. des Bromürs lieferten 0,1650 Grm. AgBr, was 36,38 % Brom entspricht; nach der Theorie sind 36,19 % Brom erforderlich.

Reduction des Bromürs. Die Reduction wurde durch Zink und Salzsäure in einer alkoholischen Lösung beim Erwärmen im Wasserbade ausgeführt. Die hierbei resultirende Säure wurde zur Zerlegung ihres möglicher Weise gebildeten Aethers mit Aetzkali zersetzt, und danach die Seife aufs neue mit H_2SO_4 zerlegt. Die ausgeschiedene Säure erwies sich allen ihren Eigenschaften nach als identisch mit der festen Oelsäure.

Das Bromür der neuen Säure verhält sich also bei der Reduction ganz analog dem Bromür der gewöhnlichen Oelsäure; dennoch sind diese beiden nicht identisch mit einander, da sie bei der Reduction isomere Oelsäuren geben.

Reaction des Bromürs mit Silberoxyd. Das Bromür der festen Oelsäure unterscheidet sich scharf von der Bromverbindung der gewöhnlichen Oelsäure auch noch dadurch, dass es im Vergleich mit letzterem bedeutend schwerer in Reaction mit Silberoxyd tritt. Das Bromür der gewöhnlichen Oelsäure reagirt mit Silberoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während das Bromür der festen Oelsäure nur bei starkem Erhitzen einwirkt, und zwar muss zur Beendigung der Reaction das Erhitzen bis zum Schmelzen des Gemisches gebracht werden. Wenn dieser Moment erreicht worden ist, wird die geschmolzene Masse abgekühlt, zu Pulver zerrieben und längere Zeit hindurch mit schwacher Salzsäure erwärmt. Der Niederschlag wird von der Flüssigkeit getrennt, und die in dem Residuum enthaltene Fettsäure mit heissem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wird mit Aetzkali behandelt, der Alkohol abdestillirt, und aus dem Rückstande nach Zusatz von Wasser die Fettsäure durch Schwefelsäure abgeschieden.

Die so gewonnene Fettsäure wurde mehrmals aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, und auf diese Art ein Präparat vom Schmelzpunkt 76°—78° und dem Erstarrungs-

Digitized by Google

punkt 66°—64° erhalten, welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

1. 0,2120 Grm. der Substanz gaben 0,5290 Grm. CO_2 und 0,2160 Grm. H_2O.

2. 0,1460 Grm. der Substanz gaben 0,3650 Grm. CO_2 und 0,1480 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$
C	68,05	68,18	68,35
H	11,32	11,26	11,39.

Diese Analysen zeigen nun, dass die dargestellte Säure die Zusammensetzung der Dioxystearinsäure besitzt. Allein diese Dioxystearinsäure unterscheidet sich von der aus der gewöhnlichen Oelsäure erhaltenen scharf, nicht nur durch ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt, sondern auch durch ihre übrigen Eigenschaften. In Alkohohol und Aether löst sie sich leichter als die isomere; aus der alkoholischen und ätherischen Lösung scheidet sie sich in Gestalt eines pulverförmigen Körpers aus, dessen krystallinische Form nur unter dem Mikroskope sichtbar ist. Bei der Behandlung der neuen Dioxystearinsäure mit Jodwasserstoff unter denselben Bedingungen, wie bei der früher erwähnten isomeren Säure[1] wird Jodstearinsäure erhalten, die bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung gewöhnliche Stearinsäure giebt.

Diese letztere Umwandlung beweist nun, dass die Isomerie der festen Oelsäure mit der gewöhnlichen Oelsäure nicht durch die verschiedene Structur des Kohlenstoffkernes, sondern nur durch die veränderte Lage der doppelten Bindung in diesem Kerne bedingt wird.

Reaction der festen Oelsäure mit Jodwasserstoff. Die neue Oelsäure verbindet sich recht leicht mit HJ, Jodstearinsäure bildend. Phosphortrijodid wird mit einer geringen Menge Wasser übergossen, dazu wird feste Oelsäure gethan, und das Gemisch nun einige Stunden hin-

[1] Dies. Journ. [2] **33**, 308—309.

Digitized by Google

durch im Wasserbade erhitzt. Das ölige Produkt wird beim Erwärmen mittelst Phosphor entfärbt, in Aether gelöst, die Lösung abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, und der Aether durch Verdampfen an der Luft entfernt. Die erhaltene Jodstearinsäure unterscheidet sich ihrem Aussehen nach durch nichts von der aus der gewöhnlichen Oelsäure darzustellenden. Sie ist ebenso eine dickliche, bernsteingelb gefärbte, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit. Bei der Reduction durch Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhält man gewöhnliche Stearinsäure. Die Analyse der Jodstearinsäure ergab mit der Theorie übereinstimmende Resultate:

0,4080 Grm. der Säure gaben 0,2360 Grm. AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}JO_2$:
J	31,26 %	30,97 %.

Allein trotz dieser Aehnlichkeit der beiden Jodstearinsäuren sind sie dennoch isomer, was bewiesen wird durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Silberoxyd.

Reaction der Jodstearinsäure mit Silberoxyd. Die neue Jodstearinsäure reagirt auf Silberoxyd bedeutend schwieriger, als die aus gewöhnlicher Oelsäure erhaltene Jodstearinsäure. Um die Reaction zu beenden, musste auch hier, ähnlich wie bei der gleichen Reaction des Bromürs, das Gemisch bis zum Schmelzen erwärmt werden. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse gepulvert und längere Zeit hindurch mit schwacher Salzsäure erhitzt; die in dem Niederschlage enthaltene fette Säure wurde mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug mit Aetzkali erwärmt, darauf der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, und die fette Säure durch Schwefelsäure ausgeschieden.

Die hierbei gewonnene Säure schmilzt nach vorhergegangenem mehrmaligen Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol bei 82°—85° und erstarrt bei 63°. Die Analyse dieser Säure liefert ein der Zusammensetzung der Oxystearinsäure entsprechendes Resultat:

0,1420 Grm. der Säure gaben 0,3745 Grm. CO_2 u. 0,1545 Grm H_2O.

Digitized by Google

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}(OH)O_2$:
C	71,92	72,00
H	12,08	12,00.

Obgleich diese Oxystearinsäure bei derselben Temperatur, wie die aus gewöhnlicher Oelsäure entstandene Oxystearinsäure schmilzt und erstarrt, so scheint sie dennoch mit der letzteren nur isomer zu sein; sie unterscheiden sich einmal dadurch, dass die aus der festen Oelsäure gewonnene Oxystearinsäure leichter in Alkohol und Aether löslich ist, als die aus der gewöhnlichen resultirende, sodann auch noch dadurch, dass erstere fast ohne Zersetzung sich überdestilliren lässt.

Reaction der Jodstearinsäure mit alkoholischem Kali. Bereits früher[1]) wurde von uns gezeigt, dass die aus gewöhnlicher Oelsäure bereitete Jodstearinsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali zwei isomere Oelsäuren giebt: eine gewöhnliche und eine feste.

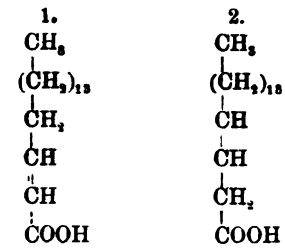
Angesichts dieses Factums war es von Interesse zu verfolgen, wie sich die aus der festen Oelsäure bereitete Jodstearinsäure zu dem genannten Agens verhalten würde. Im gegebenen Falle wurde bei dieser Reaction genau so wie früher bei der aus gewöhnlicher Oelsäure dargestellten Jodstearinsäure verfahren. Als Produkt dieser Reaction resultirte nur eine Säure, die vollständig identisch mit der festen Oelsäure sich erwies.

Die Thatsache, dass aus der neuen Jodstearinsäure nur eine feste Oelsäure sich bildet, bietet nicht nur ein neues Argument, welches zu Gunsten der Isomerie dieser Säure mit der aus gewöhnlicher Oelsäure gewonnenen Jodstearinsäure spricht, sondern sie erlaubt auch eine ziemlich sichere Schlussfolgerung über die Constitution sowohl der Jodstearinsäuren selbst, als auch der aus ihnen entstehenden Oelsäuren zu ziehen.

Weiter oben war darauf hingewiesen worden, dass die Entstehung zweier isomerer Oelsäuren aus der aus gewöhnlicher Oelsäure bereiteten Oxystearinsäure das Recht giebt, diesen beiden folgende Structurformel zu ertheilen:

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 885.

Digitized by Google



Welche von diesen Formeln aber ist nun der festen und welche der gewöhnlichen Oelsäure zugehörig? Diese Frage vermag, nach unserer Meinung, das von uns erforschte Verhalten der beiden Oelsäuren zu Jodwasserstoff und danach das Verhalten der hierbei resultirenden Jodsäuren gegen alkoholisches Kali zu beantworten.

Da die gewöhnliche Oelsäure mit HJ eine solche Jodstearinsäure giebt, die durch alkoholisches Kali in zwei isomere Oelsäuren[1]) zerlegt wird, so ist es klar, dass dieser Jodstearinsäure eine solche Structur zugehörig ist, die eine Ausscheidung von HJ nach zwei Richtungen hin ermöglicht. Eine dem entsprechende Structurformel wird folgende sein:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CHJ - CH_2 - COOH,$$

da sie in Nachbarschaft des mit Jod gebundenen Kohlenstoffatoms zwei hydrogenisirte Kohlenstoffatome enthält.

Die feste Oelsäure dagegen giebt mit HJ eine Jodstearinsäure, die mit alkoholischer Kalilösung fähig ist, nur in eine feste Oelsäure sich zu verwandeln; folglich muss man dieser Jodstearinsäure eine Structurformel geben, welche die Abspaltung von HJ nur in einer Richtung hin gestattet, und eine solche Formel wäre nun folgende:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CH_2 - CHJ - COOH,$$

die neben dem mit Jod vereinigten Kohlenstoffatome nur ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom enthält.

Wenn nun aber diese letztere Jodstearinsäure auf Grund ihrer Structur nur eine Oelsäure von der Zusammensetzung:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CH = CH - COOH$$

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 388.

Digitized by Google

zu geben im Stande ist, so ist selbstverständlich, dass diese Formel auch die Constitution der festen Oelsäure ausdrücken muss, da gerade diese Säure sich aus letzterer Jodstearinsäure bildet.

Nimmt man für die feste Oelsäure die soeben angegebene Formel an, so muss nothwendiger Weise zugestanden werden, dass der gewöhnlichen Oelsäure die hier nur mögliche zweite Formel zugehörig ist, nämlich:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH = CH_2 - COOH.$$

Das Verhalten der festen Oelsäure gegen schmelzendes Aetzkali. Die bereits im Jahre 1840[1]) ausgeführten Untersuchungen von Varrentrapp haben bewiesen, dass sowohl die Oelsäure, als auch Elaïdinsäure sich gegen geschmolzenes Aetzkali völlig gleich verhalten, indem sie bei dieser Reaction Palmitin- und Essigsäure liefern; wichtig war nun, zu constatiren, wie sich die feste Oelsäure gegen dieses Agens verhalten werde.

2,6 Theile Aetzkali in trockner Form wurden mit einigen Tropfen Wasser übergossen, in einer Silberschale geschmolzen, und zu der geschmolzenen Masse 1 Theil fester Oelsäure hinzugethan. Dieses Gemisch wurde nun unter fortwährendem Umrühren bis zur anfangenden Wasserstoffentwicklung erhitzt, welches letztere sogleich an der wenig leuchtenden Flamme, mit der es verbrennt, erkannt wird. Von diesem Momente an wurde das Feuer entfernt, die geschmolzene Masse in kleinen Portionen in kaltes Wasser geworfen und mit letzterem gekocht. Nach dem Erkalten wurde die aufschwimmende Seife abgesondert, in Wasser gelöst und bei Siedetemperatur durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt; die wässrige, stark alkalische Flüssigkeit aber wurde ebenfalls mit Schwefelsäure angesäuert und überdestillirt.

Die aus der Seife dargestellte fette Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 62°—64° und erstarrte bei 60°—59°. Die Analysenresultate dieser Portion entsprechen der Zusammensetzung der Palmitinsäure:

[1]) Ann. Chem. 35, 210.

Digitized by Google

1. 0,1125 Grm. der Säure gaben 0,3090 Grm. CO_2 und 0,1305 Grm. H_2O.

2. 0,1400 Grm. der Säure gaben 0,3845 Grm. CO_2 und 0,1585 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{16}H_{32}O_2$
C	74,91	74,90	75,00
H	12,88	12,58	12,50.

Ausser der Säure wurden noch einige Salze analysirt, welche durch Fällen der Natronsalze, welche letzteren durch Sättigen der Säure mit Soda und Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt worden, gewonnen waren. Vor der Analyse wurden die Na-, Ca- und Ba-Salze bei 100°, das Silbersalz dagegen im Exsiccator getrocknet. Alle diese Analysen gaben der Zusammensetzung der Palmitinsäure entsprechende Resultate:

Natriumsalz: 0,3144 Grm. des Salzes gaben 0,0820 Grm. Na_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Na$:
Na 8,45 %	8,27 %.

Calciumsalz: 0,4300 Grm. des Salzes gaben 0,1035 Grm. $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$:
Ca 7,08 %	7,27 %.

Bariumsalz: 0,8650 Grm. des Salzes gaben 0,3100 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$:
Ba 21,07 %	21,17 %.

Silbersalz: 0,2640 Grm. des Salzes gaben 0,0775 Grm. Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$:
Ag 29,35 %	29,75 %.

Oben wurde berichtet, dass die von der Seife abgesonderte wässrige Flüssigkeit mit H_2SO_4 behandelt und überdestillirt worden war. Das hierbei resultirende saure Destillat wurde mit Soda gesättigt, durch Abdampfen eingeengt, aufs Neue mit H_2SO_4 behandelt und überdestillirt. Das saure Destillat wurde dann mit Ag_2CO_3 neutralisirt. Es wurden zwei Portionen von dem sich ausscheidenden Silbersalze gesammelt und der Analyse unterworfen:

1. Ausscheidung: 0,2640 Grm. des Salzes gaben 0,1690 Grm. Ag.

2. Ausscheidung: 0,1945 Grm. des Salzes gaben 0,1250 Grm. Ag.

Digitized by Google

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_2H_3O_2Ag$
Ag	64,02	64,27	64,67.

Beim Schmelzen der festen Oelsäure mit KHO werden also dieselben Produkte erhalten, wie bei der Oel- und Elaïdinsäure, d. h. Palmitin- und Essigsäure.

Dieses Resultat widerspricht nicht der obigen, von uns angenommenen Structur der festen Oelsäure; andererseits muss aber zugegeben werden, dass beim Schmelzen der Oel- und Elaïdinsäure mit KHO eine vorhergehende Umgruppirung dieser Säuren in die feste Oelsäure stattfindet und nachher erst ihre Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome vor sich geht, indem Palmitin- und Essigsäure gebildet werden.

Oxydation der festen Oelsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Zur Reaction wurden 20 Grm. Aetzkali in 1000 Grm. Wasser gelöst und zur Lösung 40 Grm. fester Oelsäure hinzugethan, anderseits wurden in 1500 Grm. Wasser 40 Grm. Kaliumpermanganat gelöst. Das Hinzugiessen der letzteren Lösung zu der ersteren wurde unter beständigem Umrühren und Abkühlen vollzogen, wobei Entfärbung der Flüssigkeit und Ausscheidung von Manganhyperoxyd beobachtet wurde. Nachdem die ganze Portion der Chamäleonlösung zu der alkalischen Oelsäurelösung hinzugegossen worden war, wurde das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, und der flüssige Theil vom Niederschlage abfiltrirt, welcher letztere ausserdem noch mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde abgekühlt, mit H_2SO_4 behandelt, und der sich hierbei absondernde Bodensatz mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. In dieser Form wurden gegen 40 Grm. fetter Säure gewonnen, die nach der ersten Krystallisation aus Aetherlösung 25 Grm. einer Säure mit einem Schmelzpunkt 74° — 75° und Erstarrungspunkt 54° — 51° lieferte. Nach dem Umkrystallisiren der letzteren Portion aus Aether und Alkohol wurde ein Präparat von dem Schmelzpunkt 77°—78° und dem Erstarrungspunkt 66°—65° erhalten, welches auch bei nachfolgendem, mehrmaligem Umkrystal-

Digitized by Google

lisiren nicht mehr seine Schmelz- und Erstarrungstemperatur änderte. Die Analyse des letzteren Präparates ergab ein Resultat, das der Zusammensetzung der Dioxystearinsäure entspricht:

1. 0,1740 Grm. der Substanz gaben 0,4345 Grm. CO_2 und 0,1770 Grm. H_2O.
2. 0,1870 Grm. der Substanz gaben 0,4665 Grm. CO_2 und 0,1920 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{36}O_4$
C	67,94	68,03	68,35
H	11,30	11,41	11,39.

Zur genaueren Feststellung der Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Basicität wurden noch folgende ihrer Salze dargestellt und analysirt.

Das Natronsalz wurde erhalten durch Sättigen der wässrigen Säurelösung mit Na_2CO_3, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne und Extrahiren des Salzes aus dem Trockenrückstand mittelst kochendem Alkohol. Das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene und im Exsiccator getrocknete Salz gab folgende Resultate:

1. 1,1360 Grm. des Salzes gaben 0,2400 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,4400 Grm. des Salzes gaben 0,0980 Grm. Na_2SO_4.
3. 0,2285 Grm. des Salzes gaben 0,0495 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{35}O_4Na$
Na	6,84	7,21	7,01	6,80.

Das Kalksalz wurde durch Fällung des Natronsalzes mit $CaCl_2$ gewonnen. Das bei 100° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,2790 Grm. des Salzes gaben 0,0560 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,2390 Grm. des Salzes gaben 0,0470 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_{18}H_{35}O_4)_2Ca$
Ca	5,90	5,78	5,97.

Das Silbersalz, gewonnen durch Fällen des Natronsalzes mit $AgNO_3$, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,2800 Grm. des Salzes gaben 0,0710 Grm. Ag.
2. 0,3855 Grm. des Salzes gaben 0,0995 Grm. Ag.

Digitized by Google

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{35}O_4Ag$
Ag	25,36	25,81	25,53.

Somit lassen die angeführten Untersuchungsresultate keinen Zweifel darüber, dass die dargestellte Säure wirklich Dioxystearinsäure ist.

Diese Säure scheidet sich aus alkoholischer und ätherischer Lösung in Pulverform ab, und zeigt unter dem Mikroskope krystallinische Gestalt; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in ersterem leichter als in letzterem; bei Jodwasserstoffeinwirkung giebt sie Jodstearinsäure, die durch Zn und HCl zu gewöhnlicher Stearinsäure reducirt wird. Sie schmilzt bei 77°—78° und erstarrt bei 66°—65°.

Alle diese Eigenschaften weisen also darauf hin, dass diese Säure identisch ist mit der Dioxystearinsäure, welche durch Einwirkung von Silberoxyd aus dem Bromür der festen Oelsäure gewonnen wird und isomer ist den Dioxystearinsäuren, die durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aus der gewöhnlichen Oelsäure und Elaïdinsäure dargestellt werden.

Bei der Oxydation der festen Oelsäure wurden ausser der Dioxystearinsäure auch noch gesättigte, zweibasische Säuren (ungefähr 10 Grm.) erhalten, deren Natur bis jetzt noch nicht von uns näher festgestellt worden ist.

Reaction der Schwefelsäure auf feste Oelsäure. Wie bekannt, giebt die gewöhnliche Oelsäure bei successiver Einwirkung von Schwefelsäure Oxystearinsäure. Man musste erwarten, dass auch die feste Oelsäure sich gegen Schwefelsäure analog der gewöhnlichen verhalten werde; es war nun von Bedeutung zu erfahren, was für eine Oxystearinsäure sich hierbei bilden werde, ob dieselbe identisch oder isomer mit der aus der gewöhnlichen Oelsäure entstehenden sein werde.

Die Behandlung der festen Oelsäure mit Schwefelsäure wurde folgendermassen ausgeführt. Die feste Oelsäure wurde in einer flachen Porcellanschale geschmolzen, darauf die Schale in Wasser gestellt und sobald die Säure zu erstarren begann, Schwefelsäure von 65,5° Bé. in einer Quantität

Digitized by Google

von 35% der angewandten Oelsäure hinzugegossen. Währenddem wurde das Gemisch mit einem Thermometer sorgfältig umgerührt, und nach demselben auch das Zufügen der Schwefelsäure regulirt, indem man beobachtete, dass die Temperatur des Gemisches durch die bei der Reaction sich entwickelnde Wärme nicht höher als bis auf 45°—50° steige. Nach Aufbewahren des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur während eines Tages war das Produkt eine schwach bräunlich gefärbte, dicke Flüssigkeit. Um dieselbe durch Wasser zu zerlegen, wurde sie unmittelbar mit demselben übergossen und scharf durchgemischt, darauf bis zum Sieden erhitzt, bis die Menge der aufschwimmenden fetten Schicht nicht mehr zunahm. Beim Abkühlen erstarrte die Fettschicht zu einer syrupartigen, schwach krystallinischen Flüssigkeit. Dieses Aussehen der erkalteten Masse wies darauf hin, dass in dem vorliegenden Falle äusserst wenig freie Oxystearinsäure sich gebildet hatte, und dass das Produkt höchst wahrscheinlich seiner Hauptmasse nach aus anhydrischen Körpern der Oxystearinsäure bestand. Um die Oxystearinsäure selbst zu gewinnen, gingen wir zur Zerlegung des Produktes durch Aetzkali über. Die Zerlegung wurde in alkoholischer Lösung und bei 10stündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf 150° ausgeführt. Nach dem Erhitzen wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen behandelt. Die auf diese Weise ausgeschiedenen Fettsäuren erstarren beim Erkalten zu einer ziemlich trocknen, festen, krystallinischen Masse, welche darauf erst aus Aether, dann aus Alkohol und zuletzt wiederum aus Aether umkrystallisirt wurde. Nach den zwei ersten Krystallisationen aus Aether wurden gegen 50% einer festen Säure, die bei 72°—76° schmolz und bei 55°—50° erstarrte, gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren dieser Portion aus Alkohol und danach aus Aether wurde ein Präparat erhalten, welches bei 76°—79° schmolz und bei 62°—65° erstarrte und auch bei weiterem Umkrystallisen fast gar nicht mehr seinen Schmelz- und Erstarrungspunkt änderte. Die Analyse dieses letzteren Präparates gab folgendes Resultat:

Digitized by Google

1. 0,1330 Grm. der Substanz gaben 0,3545 Grm. CO_2 und 0,1500 Grm. H_2O.

2. 0,1330 Grm. der Substanz gaben 0,4380 Grm. CO_2 und 0,2030 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{36}O_3$
C	72,69	72,73	72,00
H	12,53	12,32	12,00.

Diese Analyse zeigt, dass die dargestellte Säure die Zusammensetzung der Oxystearinsäure besitzt. Der bei derselben erhaltene, gegen die Theorie höhere Gehalt an Kohlenstoff hängt wahrscheinlich von einer Beimengung geringer Menge fester Oelsäure ab, welche letztere durch Umkrystallisiren allein sehr schwierig aus der Oxystearinsäure zu entfernen ist. Diese Beimengung bedingt zweifelsohne auch den Umstand, dass beim Umkrystallisiren es nicht gelingt, constante Zahlen für die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Säure zu erhalten. Die auf die beschriebene Art gewonnene Oxystearinsäure krystallisirt aus alkoholischer Lösung in sechsseitigen Täfelchen, die ähnlich den aus der gewöhnlichen Oelsäure erhaltenen Krystallen sind. Aus einer in der Wärme gesättigten ätherischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Form eines Krystallpulvers ab.

Obgleich nun der Schmelz- und Erstarrungspunkt dieser Oxystearinsäure zu Gunsten ihrer Isomerie mit der Säure von gleicher Zusammensetzung, die aus der gewöhnlichen Oelsäure gewonnen wird, spricht, so liess sich doch auf dieses Kennzeichen allein hin noch nicht ein entgültiges Urtheil über die wirkliche Verschiedenheit der genannten Säuren gründen, da die Verschiedenheit der Schmelz- und Erstarrungspunkte durch eine Beimengung von fester Oelsäure bedingt sein konnte. Dieser Umstand bewog uns zu weiterem Studium der Eigenschaften der neuen Oxystearinsäure, um sicheren Anhalt zur Lösung dieser Frage zu gewinnen.

Wir wandten uns hierbei vor allem der Erforschung des Verhaltens der Oxystearinsäure bei der Destillation zu, indem wir zu verfolgen gedachten, ob diese Säure unter den gegebenen Bedingungen sich in eine der Oelsäurereihe

Digitized by Google

angehörende Säure und Wasser zerlegen werde, ganz ähnlich, wie die von der gewöhnlichen Oelsäure abstammende Oxystearinsäure. Bei der Destillation der Oxystearinsäure unter einem Drucke von 100 Mm. wurden gegen 90 % einer festen, bei 74°—79° schmelzenden und bei 51°—46° erstarrenden Säure gewonnen. Solch ein Resultat sprach schon dafür, dass die Oxystearinsäure fast ohne Zersetzung überdestillirt; dennoch, um uns zu vergewissern, dass die überdestillirte Säure in Wirklichkeit Oxystearinsäure war, wurde dieselbe aus Alkohol umkrystallisirt, mit Aether ausgewaschen und der Analyse unterworfen. Nach dem Umkrystallisiren gewann man gegen 55 % einer bei 77°—79° schmelzenden und bei 59°—55° erstarrenden Säure, deren Analyse völlig der Oxystearinsäure entsprechende Resultate lieferte:

0,1650 Grm. der Säure gaben 0,4330 Grm. CO_2 u. 0,1810 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:
C	71,57	72,00
H	12,59	12,00.

Dies Ergebniss sprach also dafür, dass die neue Oxystearinsäure sich von der aus der gewöhnlichen Oelsäure abstammenden Oxystearinsäure durch ihr Verhalten bei der Destillation unterscheidet. Um jedoch diese Schlussfolgerung zu controlliren, führten wir noch einen neuen Versuch der Darstellung und Destillation der neuen Oxystearinsäure aus.

Bei diesem Versuche hielten wir uns an dieselbe Darstellungsmethode der Oxystearinsäure, welche bei unserem ersten Versuche angewandt worden war. Eine gewisse Abänderung in der Darstellungsart bestand nur darin, dass die Schwefelsäure rascher zu der festen Oelsäure hinzugegossen wurde, als im ersten Versuche, in Folge dessen die Temperatur während der Reaction auch höher stieg und zwar bis auf 65° und während des Hinzufügens der Schwefelsäure eine Entwicklung von SO_2 beobachtet wurde, was bei dem vorhergehenden Versuche nicht der Fall war.

Die bei diesem Versuche gewonnene und durch Umkrystallisiren gereinigte Oxystearinsäure zersetzte sich während der Destillation fast vollständig in Oelsäure und Wasser, obgleich die Destillationsbedingungen dieselben, wie bei dem

Digitized by Google

ersten Versuche, waren. Dieses unerwartete Resultat zwang uns zu der Annahme, dass dieses von uns beobachtete ungleichartige Verhalten bei der Destillation der Oxystearinsäure von ein und derselben Abstammung in der Verschiedenheit der Darstellungsbedingungen begründet sei, so dass durch dieselben die Bildung zweier isomerer Säuren veranlasst wird, von welchen die eine fähig ist in Wasser und Oelsäure zu zerfallen, die andere aber nicht. In dieser Annahme wurden wir noch insbesondere durch den Umstand bestärkt, dass in der That in den Umständen der Darstellung der einen und der andern Oxystearinsäure eine gewisse Verschiedenheit vorhanden war. Bei dem ersten Versuche stieg die Temperatur bei der Reaction nur bis auf 50°, im zweiten aber bis auf 65°. In Berücksichtigung der eben angedeuteten Voraussetzung war es nothwendig, noch einen neuen Versuch vorzunehmen, indem man während der Darstellung genau beobachtete, dass die Temperatur bei der Reaction nicht allzu hoch steige.

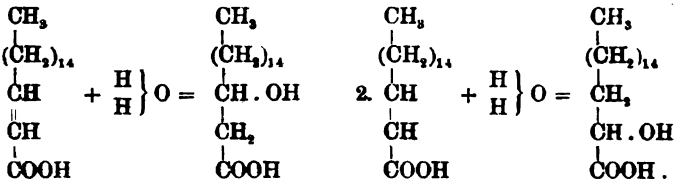
Bei diesen erneuten Versuchen stieg die Temperatur beim Hinzufügen der H_2SO_4 zu der festen Oelsäure nur bis auf 44°. Die hierbei resultirende Oxystearinsäure gab bei der Destillation gegen 86% einer festen, bei 50°—55° schmelzenden und bei 33°—30° erstarrenden Säure. Beim Umkrystallisiren dieser Säure aus Aether erhielten wir gegen 45% der Säure mit dem Schmelzpunkt 68°—72° und dem Erstarrungspunkt 53°—49°. Dieser letzte Versuch bewies, dass die aus der festen Oelsäure herstammende Oxystearinsäure mindestens zum dritten Theil ohne Zersetzung überdestillirt.

Auf Grund aller der oben angeführten Beobachtungen kann man, wie uns scheint, die sehr wahrscheinliche Voraussetzung machen, dass bei der successiven Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf feste Oelsäure sich je nach den Bedingungen zwei isomere Oxystearinsäuren bilden, welche unter einander durch ungleiches Verhalten bei der Destillation verschieden sind. Die eine von ihnen zerfällt hierbei in Wasser und Oelsäure, die andere aber destillirt ohne Zersetzung über. Folglich ist die erste dieser Oxystearinsäuren identisch mit der von der gewöhnlichen Oelsäure

Digitized by Google

abstammenden Oxystearinsäure, die andere aber mit der Oxystearinsäure, die erhalten wird durch Einwirkung von Silberoxyd auf Jodstearinsäure, welche ihrerseits sich durch Einwirkung von HJ auf feste Oelsäure bildet.

Die Thatsache, dass aus der festen Oelsäure zwei isomere Oxystearinsäuren erhalten werden können, in Verbindung mit ihrer Eigenschaft, sich bei der Destillation verschieden zu verhalten, stimmt recht gut mit der oben angegebenen Structurformel der festen Oelsäure überein. Die Constitution der beiden in diesem Falle sich ergebenden Oxystearinsäuren erklärt sich aus folgenden zwei Gleichungen, welche ausserdem die Entstehung dieser Oxystearinsäuren klar darlegen:



Die Structurformel der Oxystearinsäure nach der ersten Gleichung muss derjenigen Säure angehören, welche, analog den anderen Beta-Oxysäuren, die Fähigkeit besitzt, bei der Destillation in Oelsäure und Wasser zu zerfallen, und dieselbe wird sowohl aus der gewöhnlichen als auch aus der festen Oelsäure erhalten. Folglich muss die Formel der Oxystearinsäure nach der zweiten Gleichung die Constitution der anderen isomeren Säure ausdrücken und zwar derjenigen, welche zu gleicher Zeit mit der ersteren Oxystearinsäure aus der festen Oelsäure erhalten wird. Die Fähigkeit der zweiten Oxystearinsäure, ohne Zersetzung überzudestilliren, findet ihre Erklärung in der eben erst angegebenen und für dieselbe angenommenen Structur, da, wie bekannt, unter den Oxysäuren verschiedener Constitution die Alpha-Säuren eine grosse Beständigkeit bei der Destillation zeigen; sie destilliren entweder ohne Zersetzung über oder aber zerlegen sich hierbei in anhydrische Körper.

Digitized by Google

Nimmt man an, dass der festen Oelsäure folgende Structurformel eigen ist:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH = CH - CH_2 - COOH,$$

so kann zwar nach dieser Formel auch die Bildung zweier isomerer Oxystearinsäuren aus der festen Oelsäure erklärt werden, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:

1. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH \\ \| \\ CH \\ CH_2 \\ COOH \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH_2 \\ CH.OH \\ CH_2 \\ COOH \end{array}$$

2. $$\begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \\ CH \\ \| \\ CH \\ CH_2 \\ COOH. \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2)_{13} \cdot \\ CH.OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH, \end{array}$$

aber die Constitution der hierbei resultirenden Oxystearinsäuren giebt keine Rechenschaft über die Fähigkeit der einen von ihnen, ohne Zersetzung überdestilliren. Die Säure der einen Structur, als eine Betaoxysäure, muss in Oelsäure und Wasser sich zerlegen, die Säure aber von der zweiten Structur, als eine Gammaoxysäure wird, eine äusserst unbeständige Verbindung sogar bei niedriger Temperatur sein, die fähig ist, in Wasser und das entsprechende Anhydrid (Lakton) zu zerfallen.

Wir halten daher daran fest, dass auf Grund der obigen Erörterungen wir das Recht haben, zu folgern, dass die Formel:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH = CH - CH_2 - COOH$$

die Constitution der gewöhnlichen Oelsäure ausdrückt, und dass mit Hülfe der Formel:

$$CH_3(CH_2)_{13} - CH_2 - CH = CH - COOH$$

alle Umsetzungen der festen Oelsäure erklärt werden.

Kasan, Februar 1888.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem agronomischen Laboratorium der Universität Kasan.

1. Die Anilide und Toluide der Glycosen;

von

Basilius Sorokin.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen, die wir über die Glycosen besitzen, ist der chemische Charakter derselben bis jetzt noch nicht sicher festgestellt und liegt, meiner Meinung nach, der Grund davon zum Theil darin, dass die nächsten Derivate der Glycose noch fast gar nicht untersucht worden sind. Um nun diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen, habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Eigenschaften und Verwandlungen der Anilide der Glycosen und deren Analogen näher zu erforschen.

Schon im Jahre 1866 zeigte Schiff[1]), dass die Dextrose die Fähigkeit besitzt, mit Anilin in Wechselwirkung unter Ausscheidung von Wasser zu treten, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_7N = C_{12}H_{17}NO_5 + H_2O.$$

Das erhaltene Produkt — Dextrosanilid — wurde als dunkle, glasartige Masse beschrieben, die sich leicht zersetzte. Da aber Sachsse's Versuche[2]) gezeigt hatten, dass sich die Verbindungen des Milchzuckers mit Anilin in Form von Krystallen ausscheiden, so durfte man hoffen, unter gewissen Umständen ähnliche Produkte auch aus den Glycosen zu erhalten; diese Erwartung ging auch wirklich in Erfüllung.

I. Glycosanilide.

Bereitung der Glycosanilide. Um Dextrosanilid zu bereiten, erhitzte Schiff Dextrose mit Anilin bis zum

[1]) Ann. Chem. 140, 123; 154, 80.

[2]) Ber. 4, 834.

Digitized by Google

Siedepunkt des letzteren; dagegen bemühte ich mich, die Wechselwirkung beider unter möglichst gemässigten Bedingungen herbeizuführen und erwärmte daher die Mischung von 1 Mol. Glycose[1]) und einem Ueberschuss von Anilin (5 Mol.) auf dem Oelbade nur bis zu völliger Lösung der Glycose (bei ca. 130° — 135°). Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Aether behandelt, wodurch sich ein mehr oder weniger ins Braune gefärbter Niederschlag absetzte; letzterer wurde entweder unmittelbar aus heissem Alkohol umkrystallisirt oder aber zuerst mit kaltem Alkohol, der den grössten Theil der Farbstoffe extrahirt, gewaschen. In der Folge wurde bemerkt, dass es vortheilhafter ist, die Glycosen mit Anilin in alkoholischen Lösungen aufeinander wirken zu lassen, da dabei eine grössere Menge des Produktes bei vollkommenerer Reinheit desselben gewonnen wird. Man verfährt dabei wie folgt: auf 10 Grm. Dextrose werden 26 Grm. Anilin und 150 Ccm. 98 procent. Alkohol[2]) genommen, und die Mischung so lange gekocht, bis sich die Glycose vollständig löst. Die Hälfte der Flüssigkeit wird entweder abdestillirt oder abgedampft, wobei aus der übriggebliebenen das Anilid auskrystallisirt; zur Ausfällung desselben wird das 2—3fache Volumen Aether hinzugesetzt. und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Menge des so erhaltenen Produktes beträgt gegen 80 % der berechneten Menge, während bei einfachem Erhitzen mit Anilin kaum 50 % gewonnen werden. Da sich die Galactose in Alkohol schwer löst, so ist es rathsam, bei der Bereitung von deren Anilid 90 % Spiritus zu nehmen. Am schwersten geht die Darstellung von Lävulosanilid vor sich. Nach dem Behandeln der Lävulose mit Anilin, unmittelbar oder in einer alkoholischen Lösung, setzt sich durch Hinzufügen von

[1]) Von den zu meinen Untersuchungen gebrauchten Glycosen bereitete ich die Dextrose und Galactose nach Soxhlet's Methode (Dies. Journ. [2] 21, 244, 269), die Lävulose aus Inulin nach Kiliani's Anweisungen (Ber. 18, 3066.)

[2]) Kann durch Methylalkohol ersetzt werden. Schwächeren Alkohol, z. B. 94 % braucht man weniger, ca. 100 Ccm., doch ist auch der Ertrag ein geringerer.

Digitized by Google

Aether eine braune, syrupartige Substanz und nur eine sehr geringe Menge des krystallinischen Anilids ab, welch' letzteres infolge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Alkohol von dem Syrup getrennt werden kann.

Eigenschaften der Glycosanilide. Alle von mir bereiteten Anilide sind krystallinische Substanzen. Was das Dextrosanilid betrifft, so gerinnt eine concentrirte Alkohollösung desselben durch Abkühlung zu einer gallertartigen Masse, die an gefällte Kieselsäure erinnert; bei langsamem Verdunsten schwacher Lösungen scheidet sich das Anilid in Häutchen oder dünnen Blättchen aus, die zu Boden fallen und sich in Bezug auf das polarisirte Licht als Aggregate von feinen, strahlenförmig gruppirten Nadeln erweisen. Nur ein einziges Mal ist es mir gelungen, bei der Fällung einer schwachen Alkohollösung mit Aether Dextrosanilid in Gestalt von einzelnen nadelförmigen Krystallen zu erhalten, die sich zu Sternchen gruppirt hatten. In dem Falle, dass sich Dextrosanilid als gallertartige Masse ausscheidet, hält es viel von der Mutterlauge zurück; enthält nun letztere Anilin, so muss der Niederschlag gut ausgewaschen und abgepresst werden, weil sich das Gemenge eines Anilids mit der Zeit bräunt und in eine weiche, harzige Masse verwandelt, aus der es beinahe unmöglich ist, ersteres wieder rein abzuscheiden.

Lävulosanilid scheidet sich bei Abkühlung seiner alkoholischen Lösung in Gestalt von kleinen, feinen Nadeln aus; durch langsames Verdunsten der Lösung erhält man grössere Krystalle in Gestalt von mehr oder weniger gestreckten, rechteckigen Täfelchen. Galactosanilid giebt, aus alkoholischen Lösungen krystallisirt, entweder feine Nadeln oder längere und stärkere Krystalle, langgestreckte Prismen des triklinischen Systems, die sich oft sternförmig gruppiren.

Beim Erhitzen schmelzen alle Anilide bei ca. 147°, indem sie sich dabei unter Bräunung zersetzen; erkaltet erstarren sie zu einer braunen, glasartigen Masse. Dextrosanilid unterscheidet sich von den anderen dadurch, dass es sich schon bei 140°, also vor Erreichung des Schmelzpunktes, bräunt.

Digitized by Google

Wie aus den Analysen ersichtlich ist, haben alle Anilide dieselbe Zusammensetzung, die von Schiff für das von ihm dargestellte Glycosanilid bestimmt wurde.

	Gefunden für:			Berechnet für:
	Dextrosanilid	Lävulosanilid	Galactosanilid	$C_{12}H_{17}NO_5$
C	56,58	56,58	56,30	56,47
H	6,93	6,85	7,09	6,66
N	5,74	5,67	5,82	5,49

Die Glycosanilide lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Wasser wie auch in Alkohol, am wenigsten schwierig das Dextrosanilid. Die Lösungen reagiren neutral. Die Anilide verhalten sich in einigen Fällen wie die Glycosen; so z. B. reduciren sie die alkoholischen Lösungen der Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze und treten in die für die Glycosen charakteristische Wechselwirkung mit Pikrinsäure und Indigo; doch fordern dabei die Anilidlösungen eine viel längere Erwärmung, als die der Glycosen. Andererseits aber geben die Anilide nicht die Reaction auf Anilin mit Chlorkalk.

Das specifische Drehungsvermögen der Glycosanilide. Die Lösungen aller von mir dargestellten Anilide drehen die Polarisationsebene nach links. Zur Bestimmung der specifischen Drehung bediente ich mich der Lösungen derselben in Aethylalkohol von 90 Vol.-Proc. (spec. Gew. $d_4^{20} = 0{,}8294$) und in wasserfreiem Methylalkohol vom spec. Gew. $d_4^{20} = 0{,}7907$; wässrige Lösungen erwiesen sich als unzweckmässig, da sie, obgleich aus vollkommen reinen Präparaten bereitet, sich schnell trübten und eine gelbe Färbung annahmen, während die alkoholischen Lösungen längere Zeit unverändert blieben. Infolge der geringen Löslichkeit dieser Substanzen in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur — dies bezieht sich ebenfalls auf die wässrigen Lösungen — besassen selbst die gesättigten Lösungen nur eine geringe Concentration. Der Drehungswinkel wurde mittelst des Wild'schen Apparats bei einer Temperatur von 20°—23° bestimmt und zwar nach 10—20 Beobachtungen, wo der mittlere Fehler $\pm 0{,}02°$ nicht überstieg. Die Bestimmungen des spec. Gewichts wurden mittelst des Sprengel'schen

Digitized by Google

Pyknometers bei 20° ausgeführt, und die Dichtigkeit auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Lösungen in Aethylalkohol.

		p	d_4^{20}	α für 100 Mm.	α für 300 Mm.	$(\alpha)_D$
Dextrosanilid	1.	4,6965	0,8453	—	−5,25°	− 44,08°
	2.	3,2687	0,8407	—	− 3,64°	− 44,15°
Lävulosanilid	1.	2,0159	0,8344	−3,12°	—	−185,5°
	2.	1,0437	0,8333	−1,69°	—	−194,3°
	3.	0,7119	0,8315	—	−3,82°	−215,7°
Galactosanilid	1.	2,2893	0,8366	−0,6°	—	− 31,33°
	2.	2,0989	0,8334	—	−1,65°	− 31,44°

Lösungen in Methylalkohol.

Dextrosanilid	1.	5,0289	0,8065	−1,96°	—	− 48,32°
	2.	3,3255	0,8055	—	−3,95°	− 49,15°
Lävulosanilid		1,4362	0,7970	—	−6,22°	−181,1°
Galactosanilid		1,6991	0,7997	—	−1,35°	− 33,12°

Diese Resultate erlauben folgende Schlüsse zu ziehen: 1. der Eintritt eines Anilinrestes in das Glycosemolekül hat bei der Dextrose und der Galactose die Verwandlung der Drehung von rechts nach links und bei der Lävulose die Verstärkung des Drehungsvermögen nach links zur Folge; 2. die Drehung des Lävulosanilids in einer äthylalkoholischen Lösung steht in einem umgekehrten Verhältniss zur Concentration der Lösung, d. h. verstärkt sich in demselben Maasse, als sich der Sättigungsgrad vermindert.

In den Aniliden der Dextrose und der Galactose besitzen wir die ersten Beispiele von Derivaten derselben (wenn man von den Glycosiden absieht), die ein diesen Glycosen entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen.[1])

[1]) Eine Mittheilung über die Eigenschaften und das specifische Drehungsvermögen der Glycosanilide wurde von mir in einer Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am 7. Mai 1887 gemacht. Dieselbe ist im Journal dieser Gesellschaft (19, 337) und im Moniteur scientifique (Septembre 1887, 1117) im Druck erschienen.

Digitized by Google

In letzterer Zeit ist noch ein analoger Fall bekannt geworden; Griess und Harrow haben nämlich gefunden, dass das von ihnen dargestellte Diglycodiamidobenzol die Polarisationsebene ebenfalls stark nach links dreht.[1])

Nach Schiff's Meinung findet bei der Bildung von Glycosanilid die Substitution eines Sauerstoffatoms durch einen Anilinrest statt, infolge dessen er dafür die Formel $C_6H_7\begin{cases}NC_6H_5\\(OH)_5\end{cases}$ giebt. Um mich von der Richtigkeit derselben zu überzeugen, suchte ich die Essig- und Benzoeäther der Glycosanilide darzustellen.

Wirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf die Glycosanilide. Die Vermischung von Anilid (ich bediente mich bei meinen Versuchen des Dextros- und Galactosanilids) mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid hatte bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung zur Folge; beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich das Anilid, sowie das Salz und bildeten eine braune Flüssigkeit; beim Erkalten verwandelte sich letztere in eine feste Masse, die mit Wasser behandelt wurde, wobei ein brauner, dicker, in Alkohol und Aether löslicher Syrup zurückblieb. Diese Substanz enthielt Stickstoff und bestand wahrscheinlich aus dem Essigäther des Anilids, den ich jedoch nicht untersuchte, da ich von dessen Reinheit nicht überzeugt war.

Ein ähnliches Resultat gab das Acetylchlorid. Beim Vermischen des Galactosanilids mit Acetylchlorid beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Wechselwirkung mit Entwicklung von einer grossen Menge Chlorwasserstoff; das Anilid löst sich, indem es eine dicke, schwarze Flüssigkeit bildet. Wenn man das Anilid in kleinen Portionen in das mit Schnee abgekühlte Acetylchlorid einträgt, so findet keine Wirkung statt, und das Anilid löst sich nicht; bei höherer Temperatur aber geht eine lebhafte Wechselwirkung vor sich. Das Produkt derselben war ein dicker, schwarzer Syrup, aus welchem durch Aether nur eine geringe Menge

[1]) Ber. 20, 2207.

Digitized by Google

einer Substanz extrahirt wurde, die sich als dunkle, glasartige Masse ausschied. Bei der Behandlung mit Wasser löste sich ein Theil des Syrups, während ein schwarzes Harz zurückblieb. Dies alles bewies, dass es kein homogenes Produkt war, weshalb ich es auch nicht weiter untersuchte.

Wirkung von Benzoylchlorid auf die Glycosanilide. Da ich den Essigäther nicht erhalten hatte, so hoffte ich durch Behandlung der Anilide mit Benzoylchlorid nach Baumann's Anweisung[1]) bessere Resultate zu erreichen. 7 Grm. Dextrosanilid wurden in 210 Ccm. 10proc. Aetznatron gelöst und zur Flüssigkeit 30 Ccm. Benzoylchlorid gethan. Beim Schütteln trübte sich das Oel und ging in eine weisse, teigartige Masse über, wobei die Flüssigkeit ein wenig erwärmt wurde. Nachdem der Geruch des Benzoylchlorids geschwunden war, wurde die Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag in Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der braunen alkoholischen Lösung schied sich eine krystallinische Substanz aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde; aus letzterem schieden sich nadelförmige Krystalle mit stark fettigem Glanze aus. Diese Substanz erleidet durch Kochen mit einer Aetznatronlösung oder starker Salzsäure keine Veränderung und reducirt auch nicht die Fehling'sche Lösung. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 160°—161° ohne zu sublimiren und erstarrt zu einer strahlenförmigen, krystallinischen Masse. Dieser Eigenschaft zufolge erwies sich diese Substanz als Benzanilid, was sich durch die Stickstoffbestimmung auch bestätigte.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_5CONC_6H_5H$:
N	7,05	7,11.

Folglich zerfällt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid das Dextrosanilid in Dextrose und Anilin, und findet die Zersetzung wahrscheinlich bis zu Ende statt. Bei einem Versuche gaben 7 Grm. Dextrosanilid 5 Grm. Benzanilid; der Uebergang des ganzen Anilins in Benzanilid sollte 5,4 Grm. des letzteren geben. — Mit Galactosanilid geht die Wechselwirkung ganz auf dieselbe Weise vor sich.

[1]) Ber. 19, 3218.

Digitized by Google

Das Studium der Zersetzungen der Glycosanilide war insofern von Interesse, als es zu besserer Kenntniss des chemischen Charakters der Glycosen führen konnte, deshalb untersuchte ich näher das Verhalten dieser Substanzen zu solchen Agentien, deren Wirkung auf die Glycosen schon bekannt war.

Wirkung von Brom auf die Glycosanilide. Die Anilide aller drei Glycosen verhalten sich zu Brom gleichartig, indem sie in Glycose und Tribromanilin zerfallen.

Diese Reaction wurde folgendermassen ausgeführt: zur wässrigen Lösung der Anilide (von 2,3% Concentration), welche durch Eis abgekühlt worden war, wurde Brom gefügt, welches sogleich die Bildung eines voluminösen, grauen Niederschlags hervorrief; Brom wurde so lange zugegossen, bis sich die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss desselben färbte, worauf die abfiltrirte Lösung mit Silberoxyd und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, wobei sich sehr wenig Silbersulfid bildete. Nach dem Verdampfen der Lösungen aus Dextros- und Galactosanilid blieb eine gelbe krystallische Masse zurück, während die Lösung aus Lävulosanilid einen gelben Syrup zurückliess. Die Untersuchung dieser Produkte zeigte, dass dieselben aus Glycosen mit Beimengung einer sehr geringen Quantität syrupartiger Substanzen bestehen, welch' letztere sauer reagiren und wahrscheinlich infolge der Wirkung von Brom oder Silberoxyd auf die Glycosen entstehen. Am leichtesten lies sich die Galactose reinigen; zu diesem Zwecke wurde die krystallinische Masse zuerst mit absolutem Alkohol behandelt, und der Rest aus 80proc. Alkohol umkrystallisirt. Dass dies wirklich Galactose war, bewiesen die Analyse und die Untersuchung des Drehungsvermögens derselben.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$:
C	39,54	40,0
H	6,38	6,66.

0,978 Grm. der Substanz, die in 50 Ccm. Wasser gelöst waren, wurden sogleich nach dem Lösen mittelst des Wild'schen Apparats in einer 200 Mm. langen Röhre bei 20° untersucht, wobei $\alpha_D = +4{,}21°$ gefunden, was der Berechnung nach $(\alpha)_D = 107{,}6°$ giebt. Die Untersuchung derselben Lösung nach 4tägigem Stehen ergab: $\alpha_D = +3{,}10°$

Digitized by Google

und $(\alpha)_D = 79{,}24°$, folglich zeigte diese Lösung die für Galactose charakteristische Birotation. Wenn man nach der Meissl'schen Formel[1]) die specifische Drehung einer Galactoselösung mit dem Sättigungsgrade 1,956 berechnet, so findet man $(\alpha)_D = 79{,}55°$, eine Zahl, die mit der gefundenen übereinstimmt.

Die Untersuchung der in Wasser unlöslichen Substanz zeigte, dass sich aus allen Aniliden eine und dieselbe Substanz bildet, die in Alkohol und Aether löslich ist, am besten aber durch Krystallisiren aus Benzol gereinigt wird, wobei sie sich in farblosen, krystallinischen Blättchen abscheidet. Sie schmilzt bei 119°—120° und sublimirt bei höherer Temperatur ohne sich zu zersetzen. Versuche weisen in derselben die Gegenwart von Stickstoff und Brom nach; die Bestimmung des letzteren gab folgendes Resultat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_2Br_3NH_2$:
Br	72,66	72,72.

Die physikalischen Eigenschaften sowohl als die Analyse zeigen also, dass diese Verbindung nichts anderes als gewöhnliches oder symmetrisches Tribromanilin ist.

Wirkung von Salpetersäure auf die Glycosanilide. Salpetersäure bewirkt das Zerfallen der Anilide in Glycosen und Anilin, welche oxydirt werden. Zum Versuch bediente ich mich der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, indem ich 12 Ccm. auf 1 Grm. des Anilids nahm. Die Anilide lösen sich in Salpetersäure und geben eine gelbe Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade schnell bräunt und bald eine schwarze, harzige Masse absetzt.[2]) Nachdem ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, tritt energische Oxydation unter Entwicklung von rothen Dämpfen ein, wonach die Flüssigkeit beinahe bis zur Trockne verdampft werden kann.

Das Oxydationsprodukt des Dextrosanilids war eine weiche Masse von ziegelrother Farbe. Es wurde mit Aether, der die rothe, harzige, stickstoffhaltige Substanz auszog, behandelt, darauf mit Wasser gekocht, was eine gelbe Flüssig-

[1]) Dies. Journ. [2] **22**, 100.

[2]) Ein Gleiches findet bei der Behandlung reinen Anilins mit Salpetersäure statt.

Digitized by Google

keit und, als Rest, ein schwarzes Harz gab. Bei der Behandlung der wässrigen Lösung verfuhr ich nach Tiemann's und Haarmann's Anweisungen[1]); die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei sich eine bedeutende Menge oxalsauren Kalks ausschied, durch Kohle entfärbt und verdampft, was die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags zur Folge hatte; zuweilen jedoch setzten sich nach dieser Procedur noch keine Krystalle ab, und es wurde zur Reinigung mittelst Fällung der concentrirten Lösung durch Alkohol geschritten, und der ausgeschiedene Niederschlag wie oben behandelt. Der krystallinische Niederschlag des Calciumsalzes ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes zeigt, dass es zuckersaures Calcium ist.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8O_8Ca + H_2O$:
Ca	15,41	15,03.

Zur Abscheidung der Säure wurde das Salz mit der nöthigen Menge Oxalsäure behandelt; nach dem Abdampfen der Lösung blieb die Säure als gelbe, unkrystallinische Masse zurück. Was die Quantität der gebildeten Zuckersäure betrifft, so erhielt ich aus 10 Grm. Anilid ungefähr 1 Grm. reines Calciumsalz.

Die Reaction mit Lävulosanilid geht ebenso, wie diejenige mit Dextrosanilid vor sich. Bei der Neutralisation der wässrigen Lösung der Säuren mit Calciumcarbonat scheidet sich sehr viel oxalsaures Salz aus; die Natur der löslichen Calciumsalze zu untersuchen, ist mir wegen Mangels an Material nicht gelungen.

Aus Galactosanilid scheidet sich zugleich mit der schwarzen harzigen Masse ein brauner, krystallinischer Niederschlag von Schleimsäure aus. Zur Abscheidung derselben wurde das Reactionsprodukt nach dem Verdampfen der Salpetersäure mit Aether und später mit kaltem Wasser und die zurückgebliebene Substanz zur Trennung von Harz mit Salmiakgeist behandelt. Die dunkelrothe Lösung des Ammoniaksalzes schied nach dem Verdampfen die Krystalle

[1]) Ber. 19, 1257.

Digitized by Google

desselben aus, die abgepresst und in Wasser gelöst wurden; Hinzufügen von Salzsäure zu dieser Lösung bewirkte die Abscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlags von Schleimsäure, der bei 100° getrocknet und dann gewogen wurde. 8 Grm. Galactosanilid hatten 3,09 Grm. Schleimsäure gegeben, was sich zur Galactose wie 54,8% verhält. Nach Kent's und Tollens' Untersuchungen[1]) giebt reine Galactose ungefähr 78% Schleimsäure; bei meinen Versuchen war die Ausscheidung der letzteren mit grossen Verlusten verbunden. Um mich zu überzeugen, dass ich es wirklich mit Schleimsäure zu thun hatte, analysirte ich deren Barytsalz. Zwei Proben von Salzen verschiedener Bereitung, die bei 100° getrocknet worden waren, wobei das Gewicht nicht verändert wird, gaben folgende Resultate:

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_8O_8Ba+$	
	1.	2.	H_2O	$1^1/_2H_2O$
Ba	37,68	37,61	37,74	36,82.

Obgleich nach Hagen's Untersuchungen[2]) schleimsaures Baryum mit $1^1/_2H_2O$ krystallisirt, gaben meine Analysen ein der Formel mit einem Molekül Wasser näher kommendes Resultat.

Wirkung von Basen auf die Glycosanilide. Wie bekannt, werden die Glycosen leicht durch die Lösungen der Alkalien, sowie Baryum- und Calciumhydroxyde zersetzt; die Wirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und giebt sich durch starke Bräunung der Flüssigkeit kund. Die Glycosanilide verhalten sich zu den Basen etwas anders: beim Erwärmen eines Anilids mit einer schwachen Alkalilösung färbt sich die Flüssigkeit nur gelb; übergiesst man das Anilid (zu den Versuchen wurden Dextros- und Galactosanilid genommen) mit einer starken Alkalilösung, so beginnt sich dasselbe zu lösen, aber die Flüssigkeit ist von gelber Farbe und trübe, und bald scheidet sich an der Oberfläche eine Schicht gelben Oels ab. Wenn man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so nimmt die

[1]) Ann. Chem. 227, 227.

[2]) Pogg. Ann. 71, 539.

Digitized by Google

untere wässrige Schicht eine dunkelrothe, das Oel aber eine fast schwarze Färbung an; dieselben Veränderungen finden schneller beim Erwärmen statt. Wenn man die wässrige Lösung lange Zeit erwärmt, so nimmt sie eine immer dunklere Färbung an und hört zugleich auf, mit der Fehling'schen Lösung zu reagiren, während sie bei gewöhnlicher Temperatur die Fähigkeit, in einer alkalischen Lösung Kupferoxyd zu reduciren, sehr lange bewahrt. Das sich abscheidende Oel ist Anilin, wovon ich mich auf Grund von dessen Wirkung auf Chlorkalk, $Cr_2K_2O_7$ und Schwefelsäure überzeugte und was auch die Eigenschaften des Chlorhydrats bewiesen, welches sich in Gestalt von grossen krystallinischen Blättern abschied. So zerfallen also die Anilide unter der Wirkung der Alkalien in Anilin und Glycose; dabei erleidet letztere Veränderungen, deren Natur zu ermitteln mir bis jetzt nicht gelungen ist. Bei der Zersetzung der Glycosen durch Alkalien bildet sich Milchsäure, während sie bei gewöhnlicher Temperatur bei den Aniliden die Bildung einer solchen nicht veranlassen; arbeitet man dagegen bei erhöhter Temperatur, so entsteht Milchsäure. Dieselbe wurde mit Aether ausgezogen und in das Zinksalz übergeführt, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurde.

Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5O_3)_2Zn+3H_2O$:
Zn 21,01	21.88.

Die Milchsäure ist wahrscheinlich das Produkt einer weiteren Zersetzung derjenigen Substanzen, die sich aus dem Anilid unter Wirkung von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur bilden; ich habe es versucht, diese Substanzen abzusondern, habe aber noch kein bestimmtes Resultat erreicht und fahre daher fort in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

Ausser der Wirkung der Alkalien untersuchte ich auch die Zersetzung der Anilide durch Calcium- und Baryumhydroxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur bringen Baryt- und Kalkwasser bei den Aniliden keine merkliche Veränderung hervor; beim Erwärmen giebt sich die Wirkung dadurch kund, dass die Flüssigkeit eine gelbe Färbung annimmt, die später in eine dunkelrothe übergeht, zugleich riecht dieselbe

Digitized by Google

stark nach Anilin, und eine stickstoffhaltige Substanz in Gestalt eines schwarzen Pulvers fällt nieder. Von den bei dieser Reaction entstandenen Substanzen gelang es mir nur Milchsäure abzuscheiden.

Wirkung von Salzsäure auf Dextrosanilid. Eine charakterische Reaction für die Glycosen besteht in der Zersetzung derselben durch Schwefel- oder Salzsäure unter Bildung von Lävulinsäure. Beim Erwärmen von Dextrosanilid mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann braun und setzt zuletzt einen schwarzen Niederschlag ab. Mit dem Erwärmen wurde so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit kein Kupferoxyd mehr reducirte; darauf wurde aus derselben mittelst Aethers die Lävulinsäure ausgezogen, und letztere in Gestalt ihres Zinksalzes gereinigt; aus diesem wurde das Silbersalz, welches sich in Form von nadelförmigen Krystallen ausschied, bereitet; nach dem Kochen mit Kohle krystallisirte es in sechseckigen Täfelchen. So konnte man schon aus der Form der Krystalle schliessen, dass es ein Salz der Lävulinsäure war, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$:
Ag	48,86	48,43.

Folglich zerfällt Dextrosanilid unter dem Einfluss von Salzsäure in Glycose und Anilin. Das Chlorhydrat des Anilins war jedoch in der Lösung nicht vorhanden, denn es konnte weder direct, durch Krystallisation, noch in Gestalt von Chlorplatinat ausgeschieden werden. Die Untersuchung des schwarzen Niederschlags zeigte, dass er Stickstoff enthält, deshalb kann man annehmen, dass sich bei der Spaltung des Dextrosanilids die Anilingruppe zugleich mit den Huminsubstanzen ausscheidet.

Alle diese angeführten Thatsachen erlauben den allgemeinen Schluss zu ziehen, dass sich bei den gemachten Versuchen die Glycosanilide in Anilin und Glycose spalten, welch letztere in schon bekannter Richtung weitere Veränderungen erfährt.

Digitized by Google

Der entschiedene Einfluss des Eintritts von Anilin in das Glycosemolekül auf dessen optische Thätigkeit drängte die Frage auf, ob eine ähnliche Wirkung sich auch bei den Verbindungen des Anilins mit anderen Zuckerarten kundgiebt, ferner, welchen Einfluss der Eintritt des dem Anilin analogen Toluidin in ein Glycosemolekül zeigt. Zur Beantwortung der letzteren untersuchte ich das Drehungsvermögen des Lactosanilids einerseits und der Glycostolnide andererseits.

II. Wirkung des Anilins auf Milchzucker.

Sachsse's Untersuchungen hatten gezeigt[1]), dass unter gewissen Umständen, die er nicht näher erklärte, die Wirkung des Anilins auf Milchzucker die Bildung von zwei verschiedenen Substanzen veranlasse, deren Entstehung er durch folgende Gleichungen erklärt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_7N = C_{18}H_{27}NO_{10} + H_2O.$$

$$2\,C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_7N = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O.$$

Wenn die erste dieser Verbindungen als eine den Glycosaniliden analoge erscheint, so ist die Bildung der zweiten schwer zu erklären.

Zur Darstellung des Lactosanilids bediente ich mich einer alkoholischen Lösung. Probeversuche hatten gezeigt, dass sich Milchzucker sehr schwer in alkoholischem Anilin löse; deshalb gebrauchte ich 90proc. Alkohol; das Resultat aber blieb ein unbestimmtes, da sich einmal aus der alkoholischen Lösung eine stickstoffhaltige Substanz, ein anderesmal unveränderter Milchzucker ausschied. Da nahm ich wasserfreien Milchzucker[2]), der sich nach langem Kochen mit Anilin und 90proc. Spiritus löste. Die Behandlung mit Aether hatte die Fällung nadelförmiger, zu Sternchen gruppirter Krystalle zur Folge. Aus Spiritus umkrystallisirt, wurde die über Schwefelsäure entwässerte Substanz analysirt.

---

[1]) Ber. 4, 834.

[2]) Schmöger, Ber. 13, 1915: Erdmann, das. 13, 2180.

Digitized by Google

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{27}NO_{10}$	$C_{30}H_{49}NO_{21}$
C	48,45	51,79	47,45
H	6,50	6,47	6,45

Folglich steht ihrer Zusammensetzung nach diese Verbindung näher der zweiten von Sachsse erhaltenen, doch brachte der Umstand, dass der Milchzucker zuweilen mit Anilin nicht reagirte, auf den Gedanken, die analysirte Substanz könne ein Gemenge von Lactosanilid und Milchzucker sein. Um den Zweifel zu heben, nahm ich zum Versuch eine Lösung von Anilin in 96proc. Alkohol und kochte sie mit Milchzucker, indem ich einige Mal die heisse Lösung abgoss und sie durch frische ersetzte. Nachdem die Flüssigkeit concentrirt worden war, wurde sie mit Aether behandelt und der Niederschlag aus 96proc. Alkohol umkrystallisirt, wobei sich nadelförmige Krystalle ausschieden, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurden.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{27}NO_{10}$:
C	50,41	51,79
H	7,04	6,47
N	3,48	3,35.

Diese Substanz nähert sich schon mehr seiner Zusammensetzung nach dem Lactosanilid. Um zu bestimmen, ob dieselbe Krystallwasser enthalte, trocknete ich sie bei 105°, wobei sie 1,2% am Gewicht verlor. Nach dem Trocknen wurde sie wieder analysirt.

	Gefunden:
C	49,85
H	7,20.

Diese Analyse zeigt, dass sich beim Erhitzen kein Wasser ausgeschieden hatte. Die angeführten Thatsachen weisen meiner Meinung nach darauf hin, dass die von mir erhaltene Substanz ein Gemenge von Lactosanilid und Milchzucker war, und dass auch die Verbindung, welcher Sachsse die Formel $C_{30}H_{49}NO_{21}$ giebt, nichts anderes gewesen ist. Ich stand davon ab, Lactosanilid ganz rein darzustellen, da zu dem Zwecke, den ich verfolgte, der Vergleich von dessen Drehungsvermögen mit demjenigen der Glycosanilide auch das Präparat, welches ich besass, dienen konnte.

Digitized by Google

Die eben beschriebene Substanz ist in 96proc. Alkohol selbst unter Erwärmen sehr schwer löslich; in heissem 90proc. Alkohol löst es sich leichter und ziemlich leicht in kaltem Wasser, weshalb ich zur Bestimmung der specifischen Drehung eine wässrige Lösung nahm. Der Versuch wurde mittelst des Laurent'schen Apparates in einem 200 Mm. langen Rohr ausgeführt und gab folgendes Resultat:

p	d^{20}_4	α	$(\alpha)_D$
5,2286	1,0173	$-1,51^\circ$	$-14,19^\circ$.

Wie ersichtlich, verwandelt der in ein Molekül Milchzucker eintretende Anilinrest die Rechtsdrehung in eine linke.

Die dem Milchzucker analoge Maltose verbindet sich gleichfalls mit Anilin. Beim Erwärmen in einer Anilinlösung in 99proc. Alkohol löst sich Maltose ziemlich leicht; durch Zugiessen von Aether scheidet sich aus der Lösung ein farbloser Syrup ab, der sich beim Trocknen in eine glasartige Masse verwandelt. Diese Substanz enthält Stickstoff, schmeckt gleich den Glycosaniliden bitter und besteht wahrscheinlich aus Maltosanilid. Da ich nur geringe Menge Maltose besass und von deren Reinheit nicht überzeugt war, so untersuchte ich die erhaltene Substanz nicht weiter, zumal da auch die Eigenschaften des ausgeschiedenen Anilids die Reinheit desselben nicht garantirten.

Saccharose reagirt, nach Schiff's Untersuchungen[1]), mit Anilin nur bei so hoher Temperatur, bei der sie sich selbst zersetzt. Ich habe gleichfalls die Ueberzeugung gewonnen, dass diese beiden Körper beim Erhitzen bis 140^0—150^0 nicht in Wechselwirkung treten, und dass auch eine alkoholische Anilinlösung keine Reaction hervorruft.

Es erweist sich also, dass von den Zuckerarten mit Anilin nur diejenigen reagiren, die denselben Charakter, wie die Glycosen, nämlich die Fähigkeit besitzen, sich unter dem Einfluss alkalischer Lösungen von Metalloxyden zu oxydiren.

[1]) Ber. 4, 908.

Digitized by Google

III. Glycosetoluide.

Schiff hat gezeigt[1]), dass Dextrose sich mit Toluidin verbindet, indem sie eine dem Dextrosanilid ähnliche Substanz bildet. Zu den Versuchen, die ich unternahm, hatte ich drei Glycosen und zwei Toluidine (Para- und Ortho-) genommen, bis jetzt aber vermochte ich nur die Verbindungen von Dextrose und Galactose mit Paratoluidin rein darzustellen und zu untersuchen.

Dextroseparatoluid wurde durch Erwärmen von Dextrose mit einer Lösung von Paratoluidin in 99 proc. Alkohol bereitet, wobei auf 10 Grm. der ersteren 20 Grm. Toluidin und 150 Ccm. Alkohol genommen wurden. Nachdem sich die Dextrose gelöst hatte, wurde der grösste Theil des Alkohols entfernt, und zum Rest 2—3 Volume Aether gesetzt, wobei sich ein Syrup ausschied, welcher sich bald in eine dicke Masse von krystallinischer Structur verwandelte. Dextrosetoluid krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in Gestalt von dünnen gestreckten Blättchen, die sich manchmal sternförmig gruppiren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die Substanz analysirt.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{12}O_5NC_7H_7$:
C	55,92	55,86	58,00
H	7,31	7,54	7,06
N	5,36	—	5,20

Die Analysen zeigen, dass diese Substanz der Formel des Glycosetoluids nicht entspricht; an deren Reinheit zu zweifeln, war kein Grund vorhanden, da sie aus reinen Präparaten bereitet worden war und sich in Gestalt von farblosen, gut geformten Krystallen ausgeschieden hatte. Am natürlichsten erschien die Voraussetzung, dass Dextrosetoluid mit Wasser krystallisirt, und entspricht die Formel

$$C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2H_2O$$

auch wirklich den gefundenen Zahlen.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2H_2O$:
C	56,11
H	7,19
N	5,04

[1]) Ann. Chem. **140**, 123.

Digitized by Google

Da zur Ausscheidung des Wassers Hitze nicht angewandt werden konnte, so versuchte ich dasselbe dadurch zu erreichen, dass ich die Substanz einige Tage lang unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen liess; die Analyse zeigte jedoch, dass die Zusammensetzung der Substanz dieselbe geblieben war.

	Gefunden:
C	56,01
H	7,47.

Dextrosetoluid verändert sich beim Erhitzen sehr leicht, bei 80° bräunt es sich und bei 100° schmilzt es zu einer rothgelben Flüssigkeit. Zur Ausscheidung des Krystallwassers versuchte ich die Substanz im Luftbade bei 60°—70° zu erhitzen; aber sie bräunte sich dabei, was auf Zersetzung deutete, und verlor am Gewicht 5,11% (in der Verbindung $C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2 H_2O$ sind 3,23% H_2O enthalten). Obgleich es mir auf diese Weise nicht gelungen ist, in dem von mir dargestellten Dextrosetoluid einen Krystallwassergehalt nachzuweisen, so werden doch die Resultate der Analysen am besten durch dessen Gegenwart erklärt.

Bei der Bestimmung der specifischen Drehung des Dextrosetoluids gebrauchte ich dieselben Lösungsmittel, wie bei den Glycosaniliden, d. h. 90proc. Spiritus und wasserfreien Methylalkohol. Die Bestimmung des Drehungswinkels geschah mit dem Laurent'schen Apparat bei 22°—26°. Alle Lösungen drehten nach links; die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

		p	$d^{20}{}_4$	α für 100 Mm.	α für 200 Mm.	$(\alpha)_D$
Aethylalkohol		6,6576	0,8513	—2,2°	—	—38,80°
Methylalkohol	1.	7,8786	0,8243	—2,85°	—	—43,88°
	2.	4,0816	0,8061	—1,4°	—	—42,55°
	3.	2,6131	0,8007	—	—1,6°	—38,23°

Gleich dem Anilid dreht also auch das Dextroseparatoluid die Polarisationsebene nach links, wobei indessen in Lösungen in Methylalkohol mit der Verringerung der Concentration sich auch die specifische Drehung verringert.

Digitized by Google

Von den anderen Eigenschaften des Dextroseparatoluids kann ich seinen bitteren Geschmack und die Fähigkeit erwähnen, Kupferoxyd in einer alkalischen Lösung zu reduciren.

Galactoseparatoluid wurde, wie Dextroseparatoluid, durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Paratoluidin auf Galactose bereitet; da sich letztere in starkem Alkohol sehr schwer löst, so nahm ich 90proc. Spiritus: 100 Ccm. auf 10 Grm. Galactose und 20 Grm. Toluidin. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit nadelförmige Krystalle des Toluids aus, deren Menge durch den Zusatz von Aether sich vergrösserte. Die Substanz wurde aus 90proc. Spiritus, in welchem sie sich auch beim Kochen sehr schwer löst, umkrystallisirt; über Schwefelsäure getrocknet, wurde sie analysirt, da Proben gezeigt hatten; dass sie bei 100° weder am Aussehn noch am Gewicht einbüsst.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}O_5NC_7H_7$:
C	58,01	58,00
H	7,31	7,06
N	5,55	5,30.

Beim Erhitzen über 130° fängt das Galactosetoluid an, sich zu bräunen, und bei 139° schmilzt es, wobei Zersetzung stattfindet.

Wegen der geringen Löslichkeit in 90proc. Alkohol konnte die Bestimmung der specifischen Drehung in diesem Lösungsmittel nicht stattfinden. Zur Vergleichung mit dem für eine Lösung in Methylalkohol erhaltenen Resultate (1) untersuchte ich eine Lösung von Galactosetoluid in 50proc. Spiritus, doch konnte diese Beobachtung (2) infolge des sehr unbedeutenden Drehungswinkels keine genaue sein.

	p	d^{20}_4	α für 300 Mm.	α für 200 Mm.	$(\alpha)_D$
1.	0,6167	0,7952	−0,5°	—	−33,99°
2.	0,9832	0,9316	—	−0,2°	−10,91°

Das Galactoseparatoluid dreht also gleich den Glycosaniliden und dem Dextrosetoluid die Polarisationsebene nach links.

Digitized by Google

Die Versuche, Lävuloseparatoluid darzustellen, zeigten, dass es noch schwerer, als Galactoseanilid, gewonnen wird. Die Lävulose löst sich in einer alkoholischen Lösung von Paratoluidin; aus dieser Lösung scheidet Aether einen braunen Syrup und eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz ab, und habe ich bis jetzt von letzterer keine genügende Menge erhalten, um sie prüfen zu können.

Die Versuche, Verbindungen von Dextrose und Galactose mit Orthotoluidin zu erhalten, misslangen vollständig. Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung des letzteren löst sich Dextrose leicht, doch bräunt sich die Flüssigkeit stark, was bei der Reaction mit Anilin und Paratoluidin nicht vorkommt. Nach dem Abdampfen des grössten Theils des Alkohols rief Aether die Ausscheidung eines zu einer braunen, amorphen Masse erstarrenden Syrups hervor; krystallinisches Orthotoluid zu erhalten, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Dies alles gilt auch von der Galactose.

IV. Constitution der Glycosanilide.

Der Eintritt der Reste aromatischer Amine (des Anilins, Toluidins, Diamidobenzols) in ein Molekül der Zuckerarten übt einen sehr starken Einfluss auf deren optische Thätigkeit aus, indem er die Rechtsdrehung der Dextrose, Galactose und des Milchzuckers in eine linke verwandelt und die linke der Lävulose verstärkt. Ihrer optischen Thätigkeit nach unterscheiden sich diese Verbindungen scharf von den anderen Derivaten der Glycosen (Aether, Cyanhydrin), die alle nach rechts drehen, und nähern sich den Glycosiden, von denen alle diejenigen, die unstreitig als Derivate der Glycosen angesehen werden können, die Polarisationsebene nach links drehen; es ist daher interessant, den Grund einer solchen Analogie zwischen den Glycosaniliden (und Toluiden) und den Glycosiden zu ermitteln.

Da die Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene, welche von flüssigen oder in Lösung befindlichen organischen Substanzen ausgeübt wird, durch eine Eigenthümlichkeit der Moleküle dieser Körper, deren chemische Structur bedingt wird, so muss man die Erklärung obiger Analogie in einer

Digitized by Google

analogen chemischen Constitution jener Substanzen suchen. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als erkläre sich diese Analogie des Drehungsvermögens dadurch, dass die Anilide, wie auch die Glycoside, Verbindungen von Glycosen mit aromatischen Substanzen sind. Dem widerspricht jedoch der Umstand, dass wir eine solche Verbindung, Phenolglycosid [1]), kennen, welche nach rechts dreht.

Um zu erfahren, wie sich in dieser Hinsicht andere Verbindungen der Glycosen mit aromatischen Substanzen verhalten, untersuchte ich das Drehungsvermögen der Benzoëäther der Dextrose und Galactose. Zur Bereitung derselben folgte ich Baumann's Anweisungen. Dabei erhält man ein Gemenge von Aethern; da ich aber nur die Bestimmung der Drehungsrichtung im Auge hatte, so bediente ich mich des Rohprodukts, das ich in einer Lösung in Methylalkohol untersuchte. Die Resultate zeigten, dass die Aether der Dextrose, wie auch der Galactose, nach rechts drehen.

Wenn nun also die Zusammensetzung der genannten Verbindungen für die Eigenthümlichkeit ihrer optischen Thätigkeit keine Erklärung giebt, so muss letztere vielleicht in deren chemischer Structur gesucht werden. Was die Glycoside anbetrifft, so sind in dieser Hinsicht nur einige Glieder dieser Gruppe untersucht worden, unter anderen Salicin und dessen Derivate. Die Synthese des Helicins [2]) und die gegenseitigen Umwandlungen des Salicins und Helicins [3]) zeigen, dass in diesen Verbindungen die aromatische Gruppe den Wasserstoff desjenigen Hydroxyls der Glycosen ersetzt, welcher bei der Einwirkung von Acetylchlorid durch Chlor ersetzt wird.

Was die Structur der Anilide (und der ihnen analogen Toluide) der Glycosen anbetrifft, so gab ihnen, wie schon erwähnt, Schiff die Formel $C_6H_7\begin{cases}NC_6H_5\\(OH)_5\end{cases}$, wobei er einmal die Structur der Glycosen, in denen man eine Aldehyd-

[1]) Compt. rend. 89, 356.

[2]) Michael, Compt. rend. 89, 357.

[3]) Piria, Ann. chim. [3] 14, 257. Lissenko, Z. Ch. 1864, S. 577. Schiff, Ann. Chem. 154, 26.

Digitized by Google

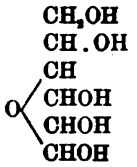
gruppe voraussetzte, sodann die analoge Wirkung des Anilins auf die Glycosen und Aldehyde berücksichtigte. Allein die von Schiff[1]), Baeyer[2]) und Fittig[3]) entwickelte Ansicht hat gegenwärtig nicht mehr die Bedeutung, die sie früher besass, da sie mit einigen Thatsachen im Widerspruch steht. Zincke[4]) hatte dann auf die Analogie derselben mit einigen Ketonalkoholen, z. B. dem Benzoylcarbinol, hingewiesen und den Glycosen dem entsprechende Formeln gegeben; doch haben Kiliani's Untersuchungen[5]) diese Ansicht vollständig widerlegt. Andererseits wurde von Tollens[6]) ausgesprochen, dass sich der Sauerstoff in den Glycosen in demselben Zustande befinde, wie im Aethylenoxyd und den ihm analogen Verbindungen. In der Weise, wie diese Meinung formulirt worden war, erschien sie wenig begründet; allein, wenn man einige Thatsachen, die schon nach dem Tollens'schen Bericht bekannt geworden sind, in Betracht zieht, so kommt man leicht zu dem Schluss, dass die dieser Meinung zu Grunde liegende Idee besser als andere zur Erklärung des chemischen Charakters der Glycosen Anwendung finden kann.

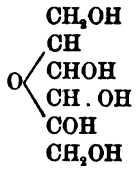
Tollens erklärt die Unfähigkeit der Glycosen, sich mit Wasser und Salzsäure zu verbinden, wie das auch mit anderen Oxyden der Fall ist, durch die Gegenwart von Hydroxylen; doch ist eine solche Deutung schwer zu verstehen. Stellt man sich jedoch vor, dass die Glycosen eine den Lactonen analoge Structur besitzen, nämlich einen Kern von 4 Atomen Kohlenstoff enthalten, die durch ein Atom Sauerstoff verbunden sind, so wird die Inactivität derselben in Bezug auf jene Reagentien verständlich, und ist die Möglichkeit der Bildung solcher lactonähnlichen Verbindungen aus Substanzen die kein Carboxyl enthalten, durch Lippe's Untersuchungen[7]) nachgewiesen worden. Während sich die

[1]) Ann. Chem. 140, 123.
[2]) Ber. 3, 67.
[3]) Ueber die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate, 1871.
[4]) Ber. 18, 635. Ann. Chem. 216, 317.
[5]) Ber. 18, 3066; 19, 221, 767 u. 1128.
[6]) Das. 16, 922. [7]) Das. 18, 3275.

Digitized by Google

Glycosen zu Wasser und Salzsäure indifferent verhalten (obgleich sie sich durch anhaltende Wirkung der Säure auch verändern, gleich dem Lippe'schen Hexylenglycol, welches sich mit Chlorwasserstoff verbindet), reagiren sie leicht mit den Alkalien, indem sie wahrscheinlich durch aufeinander folgende Hydratation und Dehydratation in ein Aldehyd oder Keton übergehen; da sich auch die Lactone durch Einwirkung der Alkalien leicht zersetzen, so kann in obiger Eigenschaft der Glycosen vielleicht eine Bestätigung ihres lactonartigen Charakters gesehen werden. Es erklären folgende, der Dextrose (1) und Lävulose (2) von Tollens gegebene Formeln genügend deren Verhalten bei der Oxydation und Reduction.

(1)


(2)


Durch die Annahme einer Lactongruppirung im Molekül der Glycose wird eine Eigenthümlichkeit ihres chemischen Charakters verständlich, die bei einer anderen Structur der Glycosen unerklärlich ist. Von den Hydroxylen der Glycosen muss das eine, mit einem Kohlenstoffatom verbundene, welch' letzteres ausserdem mit dem Sauerstoff verbunden ist, einen von den vier anderen ganz verschiedenen Charakter besitzen, der sich mehr dem sauren als dem alkoholischen Hydroxyl nähert. Untersuchungen deuten auch wirklich auf diese Eigenthümlichkeit eines Hydroxyls hin, die sich dadurch kund giebt, dass es bei der Wirkung der Chloranhydride von Essig- und Schwefelsäure durch Chlor ersetzt wird und dass kein Austausch von dessen Wasserstoff gegen Säureradicale stattfindet. So lange man die Dextrose als ein Aldehyd betrachtete, konnte man annehmen, dass die Eigenthümlichkeit dieses Hydroxyls durch die Nähe der Aldehydgruppe bedingt werde, und wurde eine solche Meinung von Claesson[1]) auch ausgesprochen. Allein in der

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 31.

Digitized by Google

Lävulose sind, wenn man die Ketonformel annimmt, dem Carbonyl zwei Hydroxyle benachbart; man konnte daher glauben, dass sie sich beide von den übrigen unterscheiden würden; doch verhält sich die Lävulose der Dextrose ganz ähnlich und bildet eine der Acetochlorglycose entsprechende Verbindung.

Die Eigenthümlichkeit des einen Hydroxyls der Glycosen war schon lange von Schiff[1]) bemerkt worden, obgleich er das in der primären Gruppe $CH_2(OH)$ befindliche, vom Aldehyd also am entferntesten liegende als das Hydroxyl ansah, welches sich von den übrigen unterscheidet. Ausserdem wies Schiff auch noch darauf hin, dass von den vier übrigen das eine Paar anders functioniren müsse, als das andere, da sich einmal deren Wasserstoffe nicht mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle und Säureradicale ersetzen lassen und sodann zwei von ihnen bei niedriger Temperatur und leichter Wasser abspalten, als die zwei anderen. Man muss die Richtigkeit dieser Meinung anerkennen, namentlich wenn man dabei die von Berthelot[2]) erhaltenen Resultate über die Wirkung organischer Säuren auf Dextrose in Betracht zieht. Alle diese Thatsachen finden ihre Erklärung, wenn man den Glycosen die Formel der Lactone giebt, in der zwei der Hydroxyle mit den Kohlenstoffatomen verbunden sind, die den Lactonring bilden, während die übrigen zwei abseits stehen. All diese Thatsachen haben mich die Ueberzeugung gewinnen lassen, dass die Eigenschaften und Verwandlungen der Glycosen die genügende Erklärung finden, wenn man für letztere die Structur der Lactone annimmt. Diese Frage ist von mir in Bezug auf die Dextrose und Lävulose betrachtet werden; was die Galactose anbetrifft, so lässt die vollständige Analogie derselben mit der Dextrose keinen Zweifel aufkommen; die Isomerie dieser Substanzen wird gewiss von denselben Umständen, wie diejenige des Mannits und Dulcits, bedingt; doch fehlen zur Lösung dieser Frage noch die nöthigen Beobachtungen.

---

[1]) Ann. Chem. **156**, 11.

[2]) Ann. chim. [3] **60**, 93.

Digitized by Google

Der erste von Schiff's Beweisgründen für die Feststellung der Structurformel der Glycosanilide, die Analogie zwischen den Glycosen und Aldehyden, hat somit gegenwärtig seine Bedeutung verloren; was den zweiten, die analoge Wirkung des Anilins auf die Glycosen und Aldehyde anbetrifft, so erscheint auch dies uns wenig überzeugend, da volle Analogie nicht vorhanden ist. Schiff's eigene Untersuchungen[1]) haben gezeigt, dass mit den meisten Aldehyden Anilin nach folgender Gleichung reagirt:

$$2RCHO + 2C_6H_5NH_2 = (RCH)_2(NC_6H_5)_2 + 2H_2O,$$

folglich nicht so, wie mit den Glycosen.

Wenn nun aber die Ansichten, auf denen sich die Urtheile über die Structur der Glycosanilide gründete, sich als irrthümlich erwiesen haben, so fragt es sich, ob wir uns bei der Ableitung der Formeln dieser Verbindungen auf irgend welche Beweise stützen können. Obgleich das factische Material, welches wir in dieser Beziehung besitzen, kein reichhaltiges zu nennen ist, so ist es meiner Meinung nach doch möglich, sich auf dasselbe stützend einige Schlüsse zu ziehen, wenn auch nicht ganz unstreitige, da wir uns ja auch hinsichtlich der Structur der Glycosen selbst in der Sphäre von Hypothesen befinden.

Wenn wir für die Glycosen die Lactonformel annehmen, so können wir uns vorstellen, dass bei der Einwirkung von Anilin der Sauerstoff der Lactongruppe substituirt wird. Doch stimmt diese Voraussetzung mit einigen Thatsachen hinsichtlich der Wirkung des Anilins auf die Lactone, wovon im nächsten Abschnitt die Rede sein wird, nicht überein; sodann führt sie zu Folgerungen, die mit Thatsachen im Widerspruch stehen. Die Lactongruppe bleibt bei der Verbindung der Glycosen zu Saccharosen unverändert, so dass das Saccharosemolekül zwei solche Gruppen enthält. Demzufolge müssten die Saccharosen mit zwei Molekülen Anilin reagiren; es erweist sich aber, dass Rohrzucker mit Anilin gar nicht in Wechselwirkung tritt, Milchzucker sich nur mit einem

[1]) Ann. Chem., Suppl. 3, 343; 140, 94.

Digitized by Google

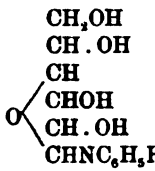
Molekül desselben verbindet, dass überhaupt die Fähigkeit der Saccharosen, sich mit Anilin zu verbinden, im Verhältniss zu ihrer Fähigkeit, durch alkalische Lösungen von Metalloxyden oxydirt zu werden, steht, also von der Gegenwart des für die Glycosen charakteristischen Hydroxyls abhängt. Ein ähnliches Beispiel liefert das Verhalten des Salicins zum Anilin. Ich habe mich davon überzeugt, dass sich Salicin mit Anilin nicht nur nicht beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung desselben verbindet, sondern auch nach vierstündigem Kochen mit demselben, wonach sich das Salicin unverändert ausscheidet, nicht reagirt. Folglich findet hier trotz der Gegenwart der Lactongruppe (oder sogar, wenn man für die Glycosen die Schiff'sche und Fittig'sche Formel zugiebt, der Aldehydgruppe) die Substitution des Sauerstoffs nicht statt. Diese Thatsache widerspricht den von Schiff erhaltenen Resultaten, welcher die Anilinderivate einiger Glycoside (Helicin, Amygdalin und Phloridzin) dargestellt hatte.[1]) Aber alle diese Verbindungen (für den Fall, dass Schiff es mit reinen Substanzen zu thun gehabt, wofür er keine Beweise giebt) bilden sich bei hohen Temperaturen — 170° und höher — und sind kaum als den sich in alkoholischer Lösung leicht bildenden Glycosaniliden analoge Substanzen zu betrachten.

Wenn aber die Voraussetzung, dass der Anilinrest den Sauerstoff der Lactongruppe ersetzt, den erwähnten Thatsachen widerspricht, so muss man annehmen, dass bei der Einwirkung von Anilin das für die Glycosen charakteristische Hydroxyl substituirt wird; dadurch wird auch der Umstand begreiflich, warum von den Saccharosen nur Milchzucker und Maltose mit Anilin in Wechselwirkung treten. Die Ersetzbarkeit des Hydroxyls der Glycosen durch den Anilinrest wird leicht begreiflich, wenn man sich der Analogie des ersteren mit dem Säurehydroxyl erinnert; wie bekannt, wird das Hydroxyl im Carboxyl unter der Einwirkung von Anilin leicht ersetzt. Alle diese Thatsachen in Betracht ziehend, bin ich zur Ueberzeugung gelangt, dass die wahr-

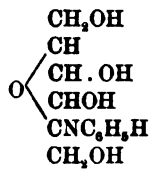
[1]) Ann. Chem. **154**, 33 u. 343; **156**, 8.

Digitized by Google

scheinlichsten Structurformeln für die Glycosanilide die folgenden sind:



Dextros- und Galactosanilid.



Lävulosanilid.

Wie schon erwähnt, findet bei der Bildung der Glycoside die Substitution desselben, für die Glycosen charakteristischen Hydroxyls, welches man zum Unterschied von den anderen — alkoholischen — das lactonische Hydroxyl nennen könnte, statt. Dabei wirft sich die Frage auf, ob sich die Analogie in der optischen Thätigkeit der Glycoside und Glycosanilide nicht vielleicht dadurch erkläre, dass alle diese Substanzen Substitutionsprodukte vom lactonischen Hydroxyl sind. Dann wären die anderen Derivate der Glycosen, die sich von den ersteren durch die Richtung, in der sie die Polarisationsebene drehen, unterscheiden, entweder Substitutionsprodukte von den alkoholischen Hydroxylen (Aether), oder Substanzen, die sich infolge der Abtrennung des lactonischen Sauerstoffs (Cyanhydrin) gebildet haben. Nach Obigem besitzen also alle Derivate der Glycosen, die durch Substitution im lactonischen Hydroxyl entstanden sind, die Eigenthümlichkeit, nach links zu drehen; zwar kennen wir eine Ausnahme, das Phenolglycosid, doch besitzen wir über dessen optische Thätigkeit nur ganz kurze Andeutungen[1]) und wäre eine genauere Untersuchung desselben in dieser Richtung von nicht geringem Interesse.

[1]) „Sa solution aqueuse dévie le plan de polarisation vers la droite." Michael, Compt. rend. 89, 356.

Digitized by Google

2. Wirkung von Anilin auf Isosaccharin;

von

B. Sorokin.

Um die im vorigen Abschnitt auseinandergesetzten theoretischen Betrachtungen, die den von mir aufgestellten, von den Schiff'schen abweichenden Structurformeln der Glycosanilide zu Grunde gelegen hatten, auf directem Wege zu prüfen, zog ich in den Kreis meiner Untersuchungen noch die Wirkung des Anilins auf einige Lactone, da diese Frage bis dahin noch nicht erörtert worden war.

Ich bediente mich zu meinen Versuchen der Saccharine als den Glycosen nahestehender Substanzen. Beim Erwärmen von 1 Thl. Isosaccharin mit 3 Thln. Anilin im Oelbade löst sich ersteres schnell (bei 110°—115°) auf; wenn aber in diesem Augenblick mit dem Erwärmen aufgehört wird, so scheidet sich zugleich mit dem Reactionsprodukt viel unverändert gebliebenes Isosaccharin aus, weshalb man mit dem Erhitzen bis zur Erreichung des Siedepunktes fortfahren muss. Nach dem Zusatz von Aether scheidet sich das Produkt als brauner Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist. Nach dem Verdampfen dieser Lösung krystallisirt die Substanz in Gestalt von langen, feinen, farblosen Nadeln, welche oft kugelrunde Aggregate bilden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die Substanz analysirt.

	Gefunden:		Berechnet für:	
			$C_6H_{10}O_5 + C_6H_7N$	$C_6H_{10}O_5 + C_6H_7N - H_2O$
C	56,24	56,32	56,47	60,76
H	7,26	6,76	6,66	6,34
N	5,88	—	5,49	5,90

Diese Analysen zeigen, dass die Verbindung des Isosaccharins mit Anilin ohne Wasserbildung vor sich geht nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + C_6H_7N = C_{12}H_{17}NO_6.$$

Die eben beschriebene Substanz schmilzt ohne Zersetzung bei 165° und erstarrt zu einer krystallinischen

Digitized by Google

Masse. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol; eine Lösung derselben in 90proc. Spiritus lenkt die Polarisationsebene nicht ab. Eine wässrige Lösung dieser Verbindung reagirt schwach sauer, wirkt aber auf kohlensaures Calcium selbst beim Erwärmen nicht ein. Kocht man die Lösung mit Kalkwasser, so verschwindet die alkalische Reaction bald; das Kochen unter Hinzusetzen neuer Portionen von Kalkwasser wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung wieder alkalisch reagirte, und der Ueberschuss von Kalk durch Kohlensäure entfernt. Bei der Concentration der Lösung schied sich ein schwer löslicher Niederschlag aus, der alle Eigenschaften des Calciumsalzes der Isosaccharinsäure besass, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$:
Ca	10,41	10,05.

In der Mutterlauge wies die Reaction mit Chlorkalk die Gegenwart von Anilin nach, dessen Geruch sich auch beim Abdampfen der Flüssigkeit fühlbar machte.

Aus dem Verhalten dieser Substanz schliessen wir, dass wir ein Anilid der Isosaccharinsäure vor uns haben. Dieses Anilid: $C_5H_{11}O_4CONC_6H_5H$ spaltet sich gleich den Aniliden anderer Säuren in seine Componenten nicht nur unter der Einwirkung von Basen, sondern auch unter derjenigen von Säuren, was folgendermassen bewiesen wurde. Eine Anilidlösung in starker Salzsäure wurde auf dem Wasserbade beinahe zur Trockne verdampft; die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Alkohol behandelt; die Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Die Bestimmung des Platins in demselben zeigte nach dem Trocknen über Schwefelsäure, dass es Anilinchloroplatinat war.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$:
Pt	32,26	32,65.

Diese Thatsachen beweisen, dass Anilin auf Isosaccharin ähnlich wirkt, wie Ammoniak auf einige Lactone. Wie bekannt, verbinden sich Phenylbutyrolacton[1]) und Valerolacton[2]) mit NH_3 ohne Wasserbildung, indem sie Substanzen

[1]) Fittig, Ber. 17, 201.
[2]) Neugebauer, Ann. Chem. 227, 104.

Digitized by Google

bilden, die sich leicht in Ammoniak und Lacton spalten. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, die Wirkung des Anilins auf andere Lactone zu prüfen; doch schliesse ich aus der Zusammensetzung des Anilids der Isosaccharinsäure, wie auch aus der Wirkung des Ammoniaks auf die Lactone, dass bei diesen Reactionen eine Substitution des lactonischen Sauerstoffs nicht stattfindet, was wieder als Beweis dienen kann, dass kein Grund vorliegt, eine solche Substitution bei der Einwirkung des Anilins auf die Glycosen vorauszusetzen.

---

3. Wechselbeziehung zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben. Molekulares Drehungsvermögen des Anilids und Toluids der Dextrose, des Salicins und des Helicins;

von

B. Sorokin.

Sobald die Ueberzeugung gewonnen war, dass die optische Thätigkeit der organischen Substanzen eine den Molekülen der chemischen Verbindungen zugehörige Eigenschaft ist, kam der Gedanke auf, dass dieselbe in Wechselbeziehung mit der Zusammensetzung der Körper stehe. Dieser Gedanke wurde zuerst von Biot ausgesprochen, und die Richtigkeit desselben durch die von ihm angestellten Versuche bestätigt, welche zeigten, dass Terpentinöl durch die Verbindung mit Chlorwasserstoff in seiner optischen Thätigkeit keine Veränderung erleidet.[1]) Diese Wechselbeziehung, welche noch durch Soubeiron's und Capitaine's Untersuchungen[2]) bewiesen, in der Folge jedoch von Berthelot[3]) geleugnet wurde, ist aber von Flawitzky[4]), dessen Unter-

[1]) Mémoires de l'Institut de France. (1817). 2, 119.
[2]) Ann. Chem. 34, 315 u. 330.
[3]) Leçons de chimie 1864—65, S. 249.
[4]) Ber. 15, 5.

Digitized by Google

suchungen die Richtigkeit der Biot'schen Folgerungen zeigten, wieder bestätigt worden.

Die von Biot und Pasteur[1]) gemachten Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens des Salicins und Populins liessen auch zu dem Schlusse kommen, dass sich die optische Thätigkeit des Salicins bei dessen Uebergang in Populin nicht ändert; dabei machten die genannten Forscher die wichtige Bemerkung, dass bei derartigen Untersuchungen, infolge der Veränderlichkeit des specifischen Drehungsvermögens nur annähernde Resultate erhalten werden.

Einen weiteren Schritt in dieser Frage machte Hoppe-Seyler[2]), der auf Grund seiner Untersuchungen über das specifische Rotationsvermögen verschiedener Derivate der Cholalsäure zu der Ueberzeugung gelangte, dass alle diese Verbindungen eine bestimmte rechtsdrehende Gruppe enthalten und der Eintritt verschiedener inactiver Reste das Rotationsvermögen jener nur wenig beeinflusse. Mulder[3]) verallgemeinerte diesen Satz, indem er das Drehungsvermögen organischer Verbindungen in denselben enthaltenen optisch activen Gruppen oder Radicalen zuschrieb; bei der Verwandlung dieser Substanzen in andere können diese Radicale entweder in isomere übergehen oder sich spalten, wobei die optische Thätigkeit entweder verloren geht oder auf andere Radicale übergeht, deren specifisches Drehungsvermögen ein Multiplum desjenigen des primären Radicals ist. Für solche Körper, die ein und dasselbe Radical enthalten, ist eine Wechselbeziehung sehr leicht nachzuweisen. Noch später wies Mulder[4]) darauf hin, dass man eine stabile und eine labile Veränderung des Drehungsvermögens unterscheiden müsse.

Krecke[5]) entwickelte diese Ansicht noch weiter. Um das Drehungsvermögen einer gegebenen Substanz auszudrücken, nahm er die Grössen des molekularen Rotationsvermögens, und formulirte die Wechselbeziehung dieser Grössen

---

[1]) Compt. rend. 34, 606.
[2]) Dies. Journ. 89, 273.
[3]) Z. Ch. 1868, 58.
[4]) Ber. 7, 1329.
[5]) Dies. Journ. [2] 5, 6.

Digitized by Google

in folgenden zwei Sätzen, die er unter dem Namen „Gesetze der einfachen Beziehungen“ zusammenfasste. „1. Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist. 2. Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind.“ Krecke suchte nicht nur die Richtigkeit dieser Sätze durch bekannte Thatsachen zu beweisen, sondern auch eine Erklärung dieser Wechselbeziehung zu geben. Die von ihm aufgestellte Hypothese lenkte die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich, wurde aber mit einigem Misstrauen aufgenommen, welches sich darauf gründete, dass die specifische Drehung fester Körper, welche in Lösungen derselben bestimmt wird, eine sich mit der Concentration der Lösung, der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur verändernde Grösse ist. Da Krecke's Berechnungen solche veränderliche Grössen zu Grunde gelegen hatten, so konnten seine Folgerungen nicht als vollkommen überzeugend angesehen werden, weshalb Landolt es für nöthig hielt, sie einer strengen experimentalen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke untersuchte er[1]) die specifische Drehung vieler weinsauren Salze in schwachen Lösungen, die äquivalente Mengen der Salze enthielten; die berechneten molekularen Drehungsvermögen der Salze verglich er mit denjenigen der Säure und fand einfache Multipla.

In der Folge aber änderte Landolt seine Meinung.[2]) Die Bestimmung der vom Einfluss der Qualität und Quantität des Lösungsmittels nicht beeinträchtigten specifischen Rotation einiger Substanzen gaben ihm die Ueberzeugung, dass diese Umstände sehr stark und verschiedenartig die Veränderung der specifischen Drehung beeinflussen, weshalb zur Vergleichung des Rotationsvermögens verschiedener Substanzen

[1]) Ber. 6, 1073. [2]) Das. 14, 296.

Digitized by Google

die für die reinen Substanzen berechneten Grössen genommen werden müssen.[1]) Da man aber zur Bestimmung der letzteren sehr concentrirte Lösungen haben muss, so wird für sehr schwer lösliche Substanzen eine solche Bestimmung unmöglich.[2]) Der unvermeidliche, obgleich von Landolt nicht ausgesprochene Schluss, zu dem diese Thatsachen auffordern, ist der, dass eine Beziehung der optischen Thätigkeit verschiedener Substanzen nicht abgeleitet werden kann.

Schon früher war Hesse auf Grund der von ihm unternommenen Untersuchungen über die specifische Drehung vieler Substanzen zu dem Schluss gekommen, dass sie eine sehr veränderliche Grösse sei, und hatte die Möglichkeit bestritten, dass aus derselben eine Beziehung der Drehungsvermögen jener Körper abgeleitet werden könne.[3]) In der Folge fand er jedoch selbst Beweise dafür, dass bei den Chinaalkaloiden einige regelmässige Beziehungen vorhanden sind[4]), obgleich er sich zu deren Bestimmungen nicht der aus einzelnen Bestimmungen, sondern aus einer ganzen Reihe derselben abgeleiteten Grössen der specifischen Drehung bediente, wobei sich letztere von den von Landolt für das Drehungsvermögen der reinen Substanz berechneten unterscheiden.

Einen noch schärferen Meinungsunterschied finden wir bei Oudemans. Indem letzterer als Landolt's Gegner in der Frage über das Drehungsvermögen der weinsauren Salze aufgetreten war[5]), sprach er zugleich die Ueberzeugung aus, dass alle Betrachtungen über die Beziehung des Drehungsvermögens verschiedener Substanzen zu einander einen sehr zweifelhaften Werth besitzen.[6]) Spätere Arbeiten mit den Chinaalkaloiden[7]) und den Salzen einiger activen Säuren[8]) änderten Oudemans' Meinung dahin, dass er in diesen Fällen

[1]) Ann. Chem. **189**, 337. Optisches Drehungsvermögen, S. 89.
[2]) Optisches Drehungsvermögen, S. 79.
[3]) Ann. Chem. **176**, 239. [4]) Das. **182**, 128 u. 158.
[5]) Ber. **6**, 1166. [6]) Ann. Chem. **166**, 65.
[7]) Das. **182**, 33; **197**, 48; **209**, 38. Rec. chim. **1**, 18.
[8]) Das. **4**, 166.

Digitized by Google

das Vorhandensein geregelter Beziehungen anerkannte.[1]) Die Erklärung dessen, warum hier, ungeachtet der Veränderlichkeit des specifischen Drehungsvermögens, eine regelmässige Beziehung an den Tag tritt, sah Oudemans darin, dass entweder der Einfluss der Lösungsmittel ein sehr schwacher gewesen war, oder dass letztere in allen jenen Fällen analoge Veränderungen hervorgerufen hatten.

In einer ganzen Reihe von Abhandlungen trat Thomsen[2]) als Vertheidiger der Krecke'schen Hypothese auf, doch muss dieser Versuch, wie von Landolt bewiesen wurde[3]), als ein völlig misslungener sowohl in Bezug auf die Wahl der Vertheidigungsmethode, als auch hinsichtlich der Anwendung derselben angesehen werden. Anstatt dass solche Arbeiten die Richtigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Idee beweisen, dienen sie nur dazu, Misstrauen gegen Untersuchungen dieses Gebietes überhaupt zu erregen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass Flawitzky's Arbeiten das Vorhandensein regelmässiger Beziehungen zwischen dem molekularen Drehungsvermögen des Amylalkohols und dem des Jodürs, Terpens und Chlorhydrats desselben gezeigt haben.[4])

Diese Thatsachen leiten alle zu dem Schlusse, dass für solche Substanzen, welche der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach einander nahe und in genetischer Verbindung stehen, die Grössen des molekularen Drehungsvermögens einfache Beziehungen zeigen; die Richtigkeit dieses Satzes kann für viele Alkaloide und einige optisch thätige Säuren, für Salicin und Populin, für die Terpene und deren Monochlorhydrate, für Amylalkohol und dessen Jodür nachgewiesen werden. Was die Beziehung des Rotationsvermögen von Substanzen betrifft, die einander nicht so nahe stehen, obgleich sie zu einer und derselben Gruppe gehören, wie z. B. die verschiedenen Zuckerarten oder Alkaloide,

[1]) Die von Oudemans für die Chinaalkaloide nachgewiesenen regelmässigen Beziehungen wurden durch Tycoziner's Untersuchungen anderer Alkaloide bestätigt (Rec. chim. 1, 144.)

[2]) Ber. 13, 2168, 2264, 2266, 2269; 14, 29, 134, 158, 203, 807, 1647, 1651 u. 1654.

[3]) Das. 14, 296 u. 1048. [4]) Das. 15, 5.

Digitized by Google

so bleibt diese Frage noch offen. Die von Hoppe-Seyler, Mulder und Krecke aufgestellten Hypothesen sind sehr wahrscheinlich, doch besitzen wir keine factischen Beweise ihrer Richtigkeit.

Landolt und einige Andere wollen jedoch den nachgewiesenen Beziehungen den Charakter einer gewissen Gesetzmässigkeit nicht zugestehen und erklären sie durch ein zufälliges Zusammentreffen gewisser Thatsachen, wobei sie sich darauf berufen, dass bei Anwendung der für die reine Substanz berechneten Grössen des specifischen Rotationsvermögens solche regelmässige Beziehungen nicht beobachtet werden. Allein soweit mir bekannt ist, sind solche Untersuchungen nur in zwei Fällen vorgenommen worden, einmal von Schneider[1]), der das Drehungsvermögen der Aepfelsäure und einiger ihrer Salze untersuchte, das andere Mal von Schwebel[2]), der dasselbe für einige Salze des Nicotins bestimmte. In beiden Fällen wurde eine regelmässige Beziehung der molekularen Drehungsvermögen unter einander nicht beobachtet. Allein was die äpfelsauren Salze betrifft, so haben Thomsen's Untersuchungen[3]) gezeigt, dass sich deren specifisches Drehungsvermögen nicht nur mit der Concentration, sondern auch mit der Temperatur ändert, wobei letztere auf die Säure und deren Salze nicht auf gleiche Weise wirkt, was der Aeusserung regelmässiger Beziehungen hinderlich ist. Die von Schwebel erhaltenen Resultate erklären sich durch eine unrichtige Anwendung der Untersuchungsmethode. Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens des Chlorhydrats und des Acetats des Nicotins bediente er sich für das erstere einer Lösung von 42,87 Thln., für das letztere einer solchen von 23,002 Thln., berechnete aber die Drehung nach der Formel: $(\alpha)_D = A - Bq + Cq_2$, was auf keine Weise richtig sein kann, da in solchen Fällen die Lösungen nach Landolt[4]) 80 Thle. der Substanz enthalten müssen. Das Rotationsvermögen des Sulfats berechnete Schwebel nach der Formel: $(\alpha)_D = A - Bq$, zu deren

[1]) Ann. Chem. 207, 257. [2]) Ber. 15, 2850. [3]) Das. 15, 441.
[4]) Opt. Drehungsvermögen, S. 78.

Digitized by Google

Ableitung er Lösungen nahm, deren Concentration bis 69,445 Thle. betrug; folglich war diese Bestimmung eine ganz richtige. Das molekulare Drehungsvermögen des Nicotins und seines Sulfats vergleichend, finden wir: $\frac{261,71}{83,43}=3,10$ und sehen, dass da, wo die Bestimmung eine genaue gewesen war, eine regelmässige Beziehung sich offenbart.

Wenn wir, um über die Beziehungen der Drehungsvermögen verschiedener Substanzen einen Schluss zu ziehen, nur für die reine Substanz berechneten Grössen benutzen, so verengern wir bedeutend das Bereich der Substanzen, die zu solchen Untersuchungen dienen können, da eine grosse Anzahl der optisch thätigen Körper ihrer Schwerlöslichkeit wegen solche Bestimmungen nicht zulässt. Meiner Meinung nach lässt sich diese Schwierigkeit durch die Anwendung der etwas modificirten Oudemans'schen Methode umgehen. Letzterer bestimmte nämlich das specifische Rotationsvermögen in wässrigen Lösungen von sehr geringer, aber identischer Concentration, und die von ihm erhaltenen Resultate gaben ihm die Ueberzeugung, dass unter diesen Umständen die Concentration entweder einen sehr geringen Einfluss besitzt oder in verschiedenen Fällen identische Veränderungen bedingt. Letzteres scheint hier wahrscheinlicher, da die Untersuchungen mit Substanzen, die einander in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften gleichen, vorgenommen worden waren. Es können jedoch auch die von Oudemans erlangten Resultate für zufällige angesehen werden, und würden die Schlüsse, zu denen er gelangt ist, viel überzeugender sein, wenn es bewiesen wäre, dass sich die Beziehungen, die sich bei der Untersuchung wässriger Lösungen kundgeben, auch bei Untersuchungen von Lösungen in anderen Flüssigkeiten offenbaren. Es scheint, dass auch Landolt geneigt ist, die Möglichkeit einer genauen Bestimmung des specifischen Drehungsvermögen schwer löslicher Körper bei der Untersuchung von deren schwachen Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln anzuerkennen.[1])

[1]) Ber. 14, 297.

Digitized by Google

Alle diese Betrachtungen brachten mich auf den Gedanken, dass zur Untersuchung der Beziehung der molekularen Drehungsvermögen zu der Zusammensetzung und der Eigenschaften analoger Substanzen folgende Methode angewandt werden könne. Man bestimmt die specifische Drehung in Lösungen von gleicher Concentration (wobei der Grad derselben je noch der Löslichkeit der Substanz ein verschiedener sein kann) in mehreren oder wenigstens zwei verschiedenen Lösungsmitteln. Obgleich die absoluten Grössen der specifischen Drehung der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln sich von einander unterscheiden werden, so ist doch sehr wahrscheinlich, dass die Beziehung der molekularen Drehungsvermögen in allen Fällen dieselbe sein wird, da ein und dasselbe Lösungsmittel auf die Veränderung der specifischen Drehung analoger Substanzen einen gleichen Einfluss ausüben muss.

Die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen, konnten die von mir gewonnenen Resultate der Bestimmung der specifischen Drehung der Glycosanilide und -toluide dienen, da die Untersuchungen mit zwei Lösungsmitteln ausgeführt worden waren. Uebrigens liefern nur das Anilid und das Toluid der Dextrose ein für diese Zwecke brauchbares Material. Die Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Dextrosanilid.		Dextrosetoluid.	
Lösungen in 90 procent. Aethylalkohol.			
p	$(\alpha)_D$	p	$(\alpha)_D$
4,6965	—44,08°	6,6576	—38,80°
3,2687	—44,15°	—	—
Lösungen in Methylalkohol.			
5,0289	—48,32°	7,8786	—43,88°
3,3255	—49,15°	4,0816	—42,55°
—	—	2,6131	—38,23°

Zur Berechnung des molekularen Drehungsvermögens aus den für Dextrosanilid in äthylalkoholischer Lösung gefundenen Grössen nahm ich die Mittelzahl. Von den für die Lösungen von Dextrosetoluid in Methylalkohol gefundenen Grössen für die specifische Drehung nahm ich zu meinen

Digitized by Google

Berechnungen diejenige, die für die am meisten concentrirte Lösung erhalten wird, obgleich die Berechnung der anderen ähnliche Resultate giebt.[1])

Molekulares Drehungsvermögen

des Dextrosanilids $C_{12}H_{17}NO_5$:	des Dextrosetoluids $C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2 H_2O$:
Lösungen in Aethylalkohol:	
$\frac{44{,}1 \times 255}{100} = 112{,}45°$	$\frac{38{,}8 \times 278}{100} = 107{,}86°$
Verhältniss: $\frac{112{,}45}{107{,}86} = 1{,}0425$.	
Lösungen in Methylalkohol:	
$\frac{48{,}32 \times 255}{100} = 123{,}21°$	$\frac{43{,}88 \times 278}{100} = 121{,}98°$
Verhältniss: $\frac{123{,}21}{121{,}98} = 1{,}010$.	

Diese Resultate zeigen, dass trotz der bedeutenden Verschiedenheit der Grössen der specifischen Drehung in den verschiedenen Lösungen die Beziehung derjenigen des molekularen Drehungsvermögens dieselbe bleibt; folglich kann diese Methode zur Bestimmung der Beziehungen des molekularen Drehungsvermögens analoger Substanzen Anwendung finden. Andererseits leiten uns die erhaltenen Resultate zu dem Schlusse, dass der Eintritt eines Anilin- und Toluidinrestes in ein Dextrosemolekül identische Veränderungen in dessen optischer Thätigkeit hervorruft, da, wie wir gesehen, die Drehungsvermögen des Dextrosanilids und Toluids dieselben sind.

Die für Galactosanilid und -toluid erhaltenen Resultate können zur Prüfung der Anwendbarkeit der Methode nicht gebraucht werden, da sich die Grössen nur auf ein Lösungsmittel beziehen und nicht zur Vergleichung dienen können; ausserdem konnte infolge der geringen Concentration der Lösung von Galactosetoluid die Bestimmung der specifischen Drehung

[1]) Die Berechnung des molekularen Drehungsvermögens des Dextrosetoluids aus der specifischen Drehung des letzteren = 42,55 giebt 118,29. Das Verhältniss ist = $\frac{123{,}21}{118{,}29} = 1{,}0416$.

Digitized by Google

in diesem Fall nicht sehr genau sein. Trotzdem führe ich diese Grössen an, da sie meiner Meinung nach die Identität der molekularen Drehung des Anilids und Toluids der Galactose mit grosser Wahrscheinlichkeit zeigen, folglich zu dem Schlusse leiten, dass der Eintritt eines Anilin- oder Toluidinrestes in die Galactose identische Veränderungen in der optischen Thätigkeit derselben veranlasst.

Galactosanilid.		Galactosetoluid.	
Lösungen in Methylalkohol.			
p	$(\alpha)_D$	p	$(\alpha)_D$
1,6991	$-33{,}12^0$	0,6167	$-33{,}99$

Molekulares Drehungsvermögen.

$$\frac{33{,}12 \times 259}{100} = 84{,}45^0 \qquad \frac{33{,}99 \times 269}{100} = 91{,}43^0$$

Verhältniss: $\frac{84{,}45}{91{,}43} = 0{,}924$.

Obgleich die für Dextrosanilid und -toluid erhaltenen Resultate die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Methode gezeigt hatten, so hielt ich es dennoch in Betracht der Bedeutung, die dieselbe überhaupt für die Untersuchung schwer löslicher Substanzen haben kann, für nothwendig, deren Anwendbarkeit in noch einem Fall zu prüfen.

Zu diesem Zwecke unternahm ich die Bestimmung der specifischen Drehung zweier verwandter Glycoside, des Salicins und des Helicins. In der Wahl eben dieser Verbindungen leiteten mich folgende Betrachtungen: Einmal unterscheiden sich diese Substanzen, trotz ihrer nahen Verwandtschaft, bedeutend durch ihren chemischen Charakter, da das Salicin ein Derivat des Saligenins $C_6H_{11}O_5OC_6H_4CH_2OH$, das Helicin dagegen ein Derivat des Salicylaldehyds $C_6H_{11}O_5OC_6H_4CHO$ ist, weshalb die Bestimmung der Beziehung der Grössen des molekularen Drehungsvermögens von Interesse war; sodann war die specifische Drehung dieser Glycoside in wässriger Lösung von Landolt bestimmt worden[1]), was die Möglichkeit bot, die von mir gefundenen Resultate mit den aus Landolt's Bestimmungen berechneten

[1]) Ber. 18, 1600.

Digitized by Google

zu vergleichen. Diese letztere sind in folgender Tabelle angeführt, wobei sich alle Berechnungen auf wasserfreie Substanzen beziehen.

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$:		Helicin $C_{13}H_{16}O_7$:	
p	$(\alpha)_D$	p	$(\alpha)_D$
4,938	—62,56	1,3509	—60,43

Molekulares Drehungsvermögen.

$$\frac{62{,}56 \times 286}{100} = 178{,}92^\circ \qquad \frac{60{,}43 \times 284}{100} = 171{,}62^\circ$$

Verhältniss: $\frac{178{,}92}{171{,}62} = 1{,}0425$.

Das Verhältniss dieser Grössen, welches sich der 1 nähert, zeigt die Identität der molekularen Drehungsvermögen dieser Glycoside an.

Salicin und Helicin sind beide in Wasser und starkem Alkohol schwer löslich; in 50 proc. (dem Volumen nach) lösen sie sich, wie ich fand, leichter, sowohl in Aethyl- als in Methylalkohol, weshalb ich mich dieser Lösungsmittel auch bediente. Zu allen Bestimmungen benutzte ich den Laurent'schen Apparat, sowie ein und dasselbe Rohr von 200 Mm. Länge bei einer Temperatur von 22°—26°; die Beobachtungen wurden in zwei verschiedenen Stellungen des Instruments vorgenommen und die Resultate aus 16—20 Bestimmungen berechnet; der mittlere Fehler betrug nicht mehr als 0,7. Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde mit Sprengel's Pyknometer ausgeführt.

Specifische Drehung des Salicins. Das Salicin, welches ich zu den Versuchen verwandte, wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmolz bei 204°; nach Schiff[1]) wäre der Schmelzpunkt derselben 201°. Von der Reinheit des Präparats überzeugte ich mich durch folgende Analyse.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_7$:
C	54,23	54,54
H	6,46	6,29.

Die Resultate der Bestimmungen der specifischen Drehung der Salicinlösungen in 50 proc. Aethylalkohol sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

[1]) Ber. 14, 304.

Digitized by Google

	p	q	d^{20}_4	α	$(\alpha)_D$
I.	9,0929	90,9071	0,9580	—9,56°	—54,87°
II.	7,3589	92,6411	0,9535	—7,71°	—54,95°
III.	6,0355	93,9645	0,9454	—6,28°	—55,03°
IV.	4,5710	95,4290	0,9430	—4,75°	—55,10°

Aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, dass die specifische Drehung mit der Verringerung der Concentration wächst; wir finden also dasselbe Verhältniss, welches Hesse[1]) für wässrige Lösungen gefunden hatte. Die Aenderung der Drehung kann durch die Formel: $(\alpha)_D = A + Bq$ ausgedrückt werden; die Berechnung der Grössen A und B geschah folgendermassen.

Aus Lösung		A	B
I—II.		50,68°	0,04613
II—IV.		49,97°	0,05380
I—IV.		50,25°	0,05086
	Mittel	50,30°	0,05026

Gemäss der Formel: $(\alpha)_D = -(50{,}30° + 0{,}05026\,q)$ berechnet, erhalten wir folgende Grössen für $(\alpha)_D$:

	Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
I.	—54,87°	—54,87°	0
II.	—54,95°	—54,95°	0
III.	—55,02°	—55,03°	+ 0,01°
IV.	—55,10°	—55,10°	0

Die Untersuchung einer Lösung in 50 proc. Methylalkohol zeigte, dass die gefundene Grösse der specifischen Drehung der der angeführten Formel gemäss berechneten nahe kommt.

				Gefunden:	Bereehnet:
p	q	d^{20}_4	α	$(\alpha)_D$	
6,266	93,734	0,9481	—6,53°	—54,96°	—55,01°

Wie aus den gegebenen Zahlen ersichtlich ist, unterscheiden sich die von mir gefundenen Grössen der specifischen Drehung des Salicins in alkoholischer Lösung von der von Landolt für eine wässrige Lösung gegebenen; dasselbe gilt auch in Bezug auf die von Hesse gefundenen Resultate,

[1]) Ann. Chem. 176, 116.

Digitized by Google

der auf Grund seiner Untersuchungen 1—3 proc. wässriger Lösungen folgende Formel giebt: $(\alpha)_j = -(65{,}17 - 0{,}63\,p)$.[1])

Specifische Drehung des Helicins. Das zum Versuch benutzte Helicin wurde nach Schiff's Anweisungen[2]) durch Oxydation von Salicin mittelst Salpetersäure bereitet. Das ausgeschiedene Helicin wurde mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und mit Aether behandelt, worauf es zweimal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt desselben war 170° (nach Schiff —174°.[3])) Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Krystallwassers lieferten Resultate, die mit der von Piria[4]) gegebenen Formel übereinstimmen.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4\,H_2O$:
C	52,24	52,44
H	5,99	5,88
H_2O	4,58	4,54.

Die specifische Drehung des Helicins wurde in Lösungen von 50 proc. (I, II und III) und 90 proc. (IV) Aethylalkohol und 50 proc. Methylalkohol (V) bestimmt; die für die krystallwasserhaltende Substanz berechneten Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet.

	p	d^{20}_4	α	$(\alpha)_D$
I.	8,6989	0,9566	— 7,83°	—47,04°
II.	4,5325	0,9440	— 4,03°	—47,09°
III.	3,5372	0,9420	— 3,13°	—46,97°
IV.	7,2946	0,8564	— 5,87°	—46,98°
V.	12,6475	0,9697	—11,56°	—47,12°

Die angeführten Zahlen lassen erkennen, dass die specifische Drehung des Helicins sich unter den Umständen, unter welcher ich sie bestimmte, durch den Wechsel der Qualität und Quantität des Lösungsmittels nicht ändert, weshalb ich für dasselbe die mittlere der gefundenen Grössen annehme:

$$(\alpha)_D = -47{,}04°.$$

Nimmt man für die specifische Drehung des Salicins die für die Constante A berechnete Grösse an, so erhält man folgende molekulare Drehungsvermögen.

---

[1]) p bedeutet die Menge der Substanz in Grammen auf 100 Ccm. der Lösung.

[2]) Ann. Chem. **154**, 14. [3]) Ber. **14**, 304.

[4]) Ann. chim. [3], **14**, 292.

Digitized by Google

Molekulares Drehungsvermögen

des Salicins $C_{13}H_{18}O_7$: $\frac{50,3 \times 286}{100} = 143,85°$

des Helicins $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4 H_2O$: $\frac{47,04 \times 297,5}{100} = 139,94°$.

Verhältniss: $\frac{143,85}{139,94} = 1,0279$.

So geben die alkoholischen Lösungen sowohl, als die wässrigen der Berechnung nach ein der 1 nahe kommendes Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen des Salicins und des Helicins, was die Identität desselben bedeutet.

Die angeführten Thatsachen lassen mich den Schluss ziehen, dass die von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Beziehung der molekularen Drehungsvermögen solcher der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach verwandten Substanzen angewandt werden kann, die sich unter dem Einflusse der Lösungsmittel gleichartig verändern. Zur Bestimmung der Beziehung der Drehung sich stark von einander unterscheidender Verbindungen, wie z. B. Glycosanilide und Glycoside, ist sie dagegen nicht anwendbar und muss durch die Landolt'sche ersetzt werden. Doch kann auch in solchen Fällen diese Methode dadurch von Nutzen sein, dass wir mittelst derselben die Derivate irgend einer optisch activen Substanz, wie z. B. diejenigen der Dextrose, in einige Gruppen theilen, die nun Substanzen von identischem Drehungsvermögen enthalten. Um die Beziehungen zu folgern, welche zwischen den Substanzen der verschiedenen Gruppen bestehen, wird es genügen, das specifische Drehungsvermögen der reinen Substanz blos eines Glieds einer jeden Gruppe zu bestimmen, wobei man diejenige Verbindung wird wählen müssen, welche sich zu einer solchen Bestimmung am besten eignet. Auf diese Weise wird, glaube ich, das Studium der Beziehungen der Drehungsvermögen verschiedener Substanzen bedeutend erleichtert, und werden dabei vollkommen sichere Resultate erzielt werden.

Kasan, im Februar 1888.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium von A. Claus in Freiburg i. B.

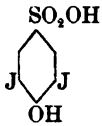
VII. Ueber Jodphenolsulfonsäuren;

von

Fr. Kehrmann.

II. Mittheilung.

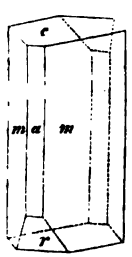
In meiner ersten Mittheilung[1]) wurde gezeigt, dass bei der Jodirung von Paraphenolsulfonsäure mit Jod und Jodsäure als Hauptprodukt eine Dijodphenolsulfonsäure entsteht, welche aus wässriger Lösung in grossen monoklinen, wasserhaltigen Krystallen anschiesst und entwässert bei 120° (uncorr.) schmilzt. Am Schlusse wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Säure die Struktur



zukommen möchte, eine Voraussetzung, welche durch die weiter unten mitgetheilten Versuche ihre experimentelle Bestätigung jetzt gefunden hat.

Herr v. Kraatz hatte auf meine Veranlassung die Freundlichkeit, die Säure krystallographisch zu untersuchen und theilt mir folgendes darüber mit.

Dijodparaphenolsulfonsäure $C_6H_2OHJ_2SO_3H+3H_2O$.



Krystallsystem: monosymmetrisch:

$a:b:c = 1{,}9155:1:2{,}3418$

$\beta = 94°\ 12'$.

Beobachtete Formen (Fig. 1) $a = \{100\}$ $\infty P \infty$, $c = \{001\}$ $0P$, $r = \{10\bar{1}\}$ $+P\infty$, $m = \{110\}$ ∞P.

Bis 5 Mm. grosse, in reinem Zustande farblose, sonst röthlich gefärbte, glänzende, nach der c-Axe gestreckte, prismatische Krystalle. Flächenbeschaffen-

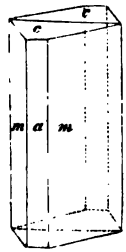
[1]) Dies. Journ. [2] 37, 9.

Digitized by Google

heit gut mit Ausnahme von $r = \{10\bar{1}\}$. Die Lage dieser Fläche liess sich nur durch Schimmermessung bestimmen.

Zwillinge nach $a = \{100\}$ (Fig. 2).

Der oben aus-, unten einspringende Winkel der Flächen $c = \{001\}$ beträgt 8° 24'.



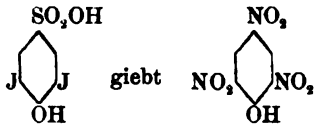
	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	85° 52'	85° 48'
$a : m = (100) : (110)$	*62° 22'	—
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	*40° 57'	—
$m : c = (110) : (001)$	*88° 3'	—
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	69° 18'	69° 30'

Spaltbarkeit nach $a = (100)$.

Trägt man das fein gepulverte primäre Kaliumsalz der Säure oder diese selbst in kleinen Portionen unter Umschütteln in kalte, starke Salpetersäure (spec. Gew. 1,52), so scheidet sich sofort unter geringer Wärmeentwicklung Jod krystallinisch aus. Die erhaltene Lösung wurde durch Asbest filtrirt, einige Minuten gekocht und mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischt. Nach dem Erkalten erstarrte dieselbe zu einem Brei hellgelber, glänzender Blättchen, welche nach dem Abpressen bei 100° schmolzen und sich, wie erwartet wurde, als fast reine Pikrinsäure erwiesen. Nach der Ueberführung in das schwer lösliche Kaliumsalz und Wiederausfällen des einige Male umkrystallisirten mit verdünnter Salpetersäure, schmolz die erhaltene Säure scharf bei 121° (uncorr.). Dieselbe wurde ferner durch Ueberführung in Isopurpursäure, sowie in Diamidochinonimidchlorhydrat identificirt. Die Ausbeute liess nichts zu wünschen übrig. Wird dagegen die vom Jod abfiltrirte Lösung nicht erhitzt, sondern nach dem Verdünnen mit Kaliumcarbonat neutralisirt, so erhält man neben wenig Pikrat als Hauptprodukt ein leicht lösliches, rothgelbes Kaliumsalz, dessen Untersuchung noch aussteht. Dasselbe wird voraussichtlich einer Dinitrophenolsulfonsäure angehören, in welcher beim Kochen mit Salpetersäure auch die Sulfongruppe durch die Nitrogruppe verdrängt wird.

Aus Vorstehendem ergiebt sich unzweifelhaft die Struktur der Dijodparaphenolsulfonsäure wie es folgende Formeln zeigen:

Digitized by Google



Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Jodatome in der Kälte und momentan durch die Nitrogruppen ersetzt werden, und ist diese Reaction deshalb zur Ortsbestimmung der eingetretenen Jodatome sehr geeignet, da man in den meisten Fällen direct zu Nitrokörpern von sicher festgestellter Struktur wird gelangen können.

Metadijodchinon $(^{1\,3\,4\,5}OJOJ)$.

Wird die stark schwefelsaure Lösung der Dijodphenolsulfonsäure oder eines Salzes derselben kalt mit der berechneten Menge Chromsäure versetzt, und die Lösung nach einstündigem Stehen in der Kälte mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche neben freiem Jod und schmierigen Zersetzungsprodukten der Hauptmenge nach aus Dijodchinon besteht. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Jod entfernt, ohne dass sich merkliche Mengen des Chinons verflüchtigen. Dasselbe kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, am besten jedoch durch kurzes Kochen mit einer verdünnten salzsauren Zinnchlorürlösung und Wiederoxydiren des aus der kochend filtrirten Lösung nach dem Erkalten in langen, weissen Nadeln ausfallenden Dijodhydrochinons mit Eisenchlorid gereinigt werden. Das Dijodchinon bildet schwer flüchtige, bei 179°—180° (uncorr.) schmelzende, rothgelbe Blättchen, ist in kochendem Wasser sehr wenig, in kaltem fast unlöslich. Es erwies sich als identisch mit dem von R. Seifert[1]) aus Dijodparanitrophenol durch Ueberführen in Dijodpara-amidophenol und Oxydiren des Letzteren erhaltenen Dijodchinon, dessen Schmelzpunkt bei 178°—179° angegeben wird. Die Ausbeute an reinem Dijodchinon ist nicht besonders gut.

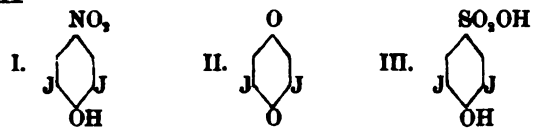
[1]) Dies. Journ. [2] 28, 438.

Digitized by Google

Metadijodhydrochinon.

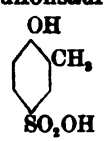
Wie bereits erwähnt, wird das Chinon durch kurzes Kochen mit verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung reducirt, und die filtrirte Lösung liefert nach dem Erkalten lange, farblose, glänzende Nadeln, welche in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Seifert[1]) glatt bei 144°—145° schmelzen. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und kann auf diese Weise, sowie durch Sublimation rein erhalten werden.

Die Bildung dieses Dijodchinons, dem nach seiner Entstehung aus Paranitrometa-dijodphenol (Formel I) die Formel II



zukommt, bestätigt die für die Dijodphenolsulfonsäure angenommene Struktur (Formel III) in erwünschter Weise.

Ich habe ferner die Einwirkung von Jod und Jodsäure auf verschiedene andere Phenolsulfonsäuren studirt und zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. U. A. Jackson die Orthokresolparasulfonsäure in dieser Hinsicht genauer untersucht. Wie Hr. U. A. Jackson, welcher diesbezügliche Versuche an anderer Stelle ausführlich mittheilen wird, gefunden hat, entsteht beim Sulfoniren von reinem Orthokresol mit überschüssiger oder nicht überschüssiger englischer Schwefelsäure in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur fast ausschliesslich die Orthokresolparasulfonsäure von der Struktur,



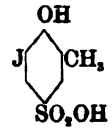
indem hier in gleicher Weise, wie dies kürzlich Claus und Krauss[2]) beim Metakresol nachgewiesen haben, der orientirende Einfluss der Hydroxylgruppe auf die eintretende Sulfongruppe den der Methylgruppe überwiegt.

Löst man 1 Mol. des in schönen farblosen, platten Prismen krystallisirenden Kaliumsalzes dieser Säure in wenig

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 438. [2]) Ber. 16, 3093.

Digitized by Google

warmem Wasser, versetzt mit der hinreichenden Menge Salzsäure und jodirt in der früher angegebenen Weise unter Anwendung von 1 Atom Jod, so entsteht neben etwas Monojod-toluchinon vorzugsweise das primäre Kaliumsalz der Orthojodorthokresolparasulfonsäure, der, wie die weitere Untersuchung derselben unzweifelhaft ergeben hat, die Struktur



zukommt.

Nach beendigter Jodirung erhält man eine braunrothe Lösung, aus welcher sich gewöhnlich ohne Weiteres keine Krystalle abschieden. Nach wiederholtem Ausschütteln mit Aether, welcher beim Abdestilliren durch freies Jod und braune schmierige Produkte verunreinigtes Jodtoluchinon hinterlässt, wird der grösste Theil der freien Säure mit Ammoniak abgestumpft und auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingedampft. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, in wenig kochendem Wasser gelöst, filtrirt und mit einer concentrirten überschüssigem $BaCl_2$-Lösung heiss vermischt.

Nach 12stündigem Stehen wird das Baryumsalz abgesaugt und durch Umkrystallisiren der kochend gesättigten Lösung unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt.

Die von dem rohen Kaliumsalz abgesaugte Mutterlauge liefert auf Zusatz von Chlorbaryum neben etwas $BaSO_4$ noch eine geringe Menge des gleichen Baryumsalzes in weniger reinem Zustande.

Orthojodorthokresolparasulfonsäure.

$$C_6H_2\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{S}O_3H.\overset{6}{J}.$$

Zur Darstellung der freien Säure wird das gereinigte Baryumsalz in Wasser suspendirt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup verdunstet. Nach einigem Stehen unter dem Exsiccator krystallisirt die Säure in grossen, blättrigen, farblosen, nicht besonders gut aus-

Digitized by Google

gebildeten Krystallen. Dieselben wurden zunächst auf Fliesspapier, sodann auf dem Thonteller abgesaugt und exsiccatortrocken zur Analyse verwandt, welche folgende Zahlen ergab.

	Berechn. f. $C_6H_2OHCH_3SO_3HJ+3H_2O$:	Gefunden:
C	23,26 %	23,23 %
H	3,60 %	3,52 %.

Die primären Salze der Säure sind sämmtlich leichter löslich als die entsprechenden der Dijodphenolparasulfonsäure und krystallisiren gut.

Das Baryumsalz gab folgende Zahlen:

1,0350 Grm. verloren bei 120° 0,0815 Grm. H_2O.

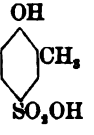
	Ber. f. $(C_6H_2OHCH_3JSO_3)_2Ba+4H_2O$:	Gefund.:
H_2O	8,63 %	7,87 %.

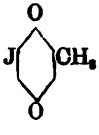
0,5050 Grm. des bei 120° constant getrockneten Salzes gaben 0,3072 Grm. Jodsilber und 0,1517 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für wasserfreies Salz:	Gefunden:
J	33,28 %	32,87 %
Ba	17,95 %	17,66 %.

Bei dem Versuche, die Krystalle der Säure bei 100° zu trocknen, zersetzte sich dieselbe theilweise unter Bildung eines violettrothen Farbstoffes. Rasch erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 80° im Krystallwasser unter bald eintretender Violettfärbung und zersetzen sich unter Ausstossen von Joddämpfen bei 155°. Das primäre Kaliumsalz krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in concentrisch gruppirten, haarfeinen Nadeln, welche sich beim Stehen in der erkalteten Lösung allmählich in kürzere Tafeln verwandeln; sehr häufig erhält man beide Formen zugleich neben einander krystallisirt.

Aufklärung über die Struktur der Jodorthokresolparasulfonsäure brachte der Ersatz von Jod und Sulfongruppe durch Nitrogruppen, wobei Dinitroorthokresol ($OH_I\ CH_{3\,II}\ NO_{2\,IV}\ NO_{2\,VI}$) erhalten wurde, sowie die Ueberführung in Monojodtoluchinon, wodurch für die Sulfongruppe die Stelle IV ausser Zweifel gestellt wird. Der Jodorthokresolsulfonsäure kommt demnach die Struktur I, dem Jodtoluchinon die Struktur II zu.

I. 

II. 

Digitized by Google

Trägt man das fein gepulverte Kaliumsalz der Säure in starke HNO_3 vom spec. Gew. 1,52, lässt einige Stunden stehen, filtrirt vom ausgeschiedenen Jod durch Asbest, verdünnt mit dem mehrfachen Volumen Wasser und schüttelt mit Aether aus, so hinterlässt derselbe ein gelbliches Oel, welches rasch krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen auf porösem Thon und Umkrystallisiren aus Aether gab sich die nunmehr fast farblose Substanz durch ihren bei 85°—86° liegenden constanten Schmelzpunkt, die gelbe Färbung ihres Baryumsalzes, sowie durch ihr bedeutendes Färbevermögen als das oben erwähnte Dinitroorthokresol zu erkennen.

Metajodtoluchinon ($O_I\ CH_{3\,II}\ O_{IV}\ J_{VI}$)

wird aus der schwefelsauren Lösung der Jodkresolsulfonsäure durch Chromsäure in geringem Ueberschuss ausgeschieden. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus und krystallisirt den Rückstand nach dem Trocknen auf porösem Thon aus dem gleichen Lösungsmittel oder reinigt ihn am besten durch vorsichtige Sublimation. Man erhält prachtvoll glänzende, lange, etwas biegsame, goldrothe Nadeln von schwachem Chinongeruch, welche bei 115° schmelzen und in Aether ziemlich löslich sind. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

	Berechnet für $C_7H_5JO_2$:	Gefunden:
C	33,87	34,20
H	2,01	2,30.

Unter Umständen, deren genaue Feststellung noch nicht gelungen ist, wurden einige Mal bei der Jodirung des Kaliumsalzes der Orthokresolparasulfonsäure nicht erhebliche Mengen eines in kaltem Wasser schwer löslichen, in glänzenden Blättchen und Schuppen krystallisirenden Kaliumsalzes erhalten, welches sich in Aussehen und Eigenschaften von dem Salze der Orthojodorthokresolparasulfonsäure scharf unterscheidet. Die Krystalle sind wasserfrei und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6JCH_3OHSO_3KH_2$:	Gefunden:
K	11,07 %	11,1 %
J	36,07 „	33,9 „

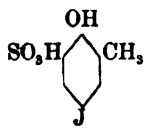
Digitized by Google

Dieses Salz schied sich bereits während des Jodirens grösstentheils aus, und in der Mutterlauge fand sich fast nur das viel leichter lösliche krystallwasserhaltige Salz der oben beschriebenen Säure.

Selbst eine ziemlich verdünnte Lösung des schwer löslichen Kaliumsalzes giebt mit $BaCl_2$-Lösung nach kurzer Zeit eine krystallinisch körnige Fällung des entsprechenden Baryumsalzes. Letzteres ist in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem löslich, fast unlöslich in verdünnter Chlorbaryumlösung.

Durch Oxydation mit Chromsäure wurde kein Jodtoluchinon erhalten, sondern unter totaler Zerstörung der Substanz Jod abgespalten.

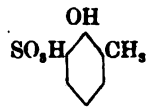
Aufklärung brachte auch hier die Behandlung mit starker Salpetersäure in der Kälte. Die von dem ausgeschiedenen Jod abfiltrirte Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen, gelblichen, krystallinischen Niederschlag eines Nitrokörpers, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 85°—86° schmolz und sich als dasselbe Dinitroorthokresol $OH_I\ CH_{3II}\ NO_{2IV}\ NO_{2VI}$ zu erkennen gab, welches auch aus der zuerst beschriebenen isomeren Jodkresolsulfonsäure erhalten wurde. Es müssen demnach Jod und die Sulfongruppe in beiden Säuren die gleichen Stellen 4 und 6 einnehmen. Da die letzt erwähnte bei der Oxydation kein Jodtoluchinon ergiebt, sondern zerstört wird, so müssen wir annehmen, dass in ihr das Jod die Para- und die Sulfongruppe die Orthostelle zum Hydroxyl einnimmt, dass ihr also folgende Struktur zukommt:



Da jedoch, wie gesagt, die Bedingungen, unter denen sie erhalten wird, noch nicht festgestellt werden konnten, so muss die Frage noch offen bleiben, ob sie ihr Entstehen einer, bei der Jodirung der Orthokresolparasulfonsäure stattfindenden Atomumlagerung verdankt, oder ob ihr vielleicht

Digitized by Google

das Vorhandensein einer geringen Menge Orthokresolsulfonsäure von der Struktur:



zu Grunde liegt. Allerdings konnte bisher eine Säure von dieser Struktur in den Produkten der Sulfonirung des Orthokresols nicht beobachtet werden.

Thymol liefert beim Sulfoniren mit englischer Schwefelsäure und Jodiren der erhaltenen Sulfonsäure in der früher beschriebenen Weise eine Monojodthymolsulfonsäure, welche durch Chromsäure quantitativ in bei 58° schmelzendes, gut krystallisirendes, schön rothgelbes, in Aether leicht lösliches Monojodthymochinon übergeführt wird, wodurch sich die Parastellung von Hydroxyl und Sulfogruppe ergiebt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und zunächst auf Meta- und Parakresolsulfonsäuren ausgedehnt.

Freiburg i. Br., März 1888.

Eine Methode zur Entwicklung von Salzsäure-, Ammoniakgas und Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwicklungsapparate;

von

G. Neumann.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

Vor einiger Zeit machte ich in einer kurzen Mittheilung[1]) auf die Uebelstände aufmerksam, welche die Darstellung von Gasen durch Erwärmen fester und flüssiger Agentien mit sich bringt. Eben dieselben Gründe, welche mich damals veranlassten, nach Methoden zur bequemen Entwicklung von

[1]) G. Neumann, Ber. **20**, 1584.

Digitized by Google

schwefliger Säure und Sauerstoff unter Anwendung des Kipp'schen Apparates zu suchen, bewogen mich auch neuerdings Verfahren zur Darstellung von Salzsäure-, Ammoniakgas und Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwicklungsapparate auszuarbeiten.

1. Salzsäuregas. Die Darstellung des Salzsäuregases geschieht am besten aus Carnallit und conc. Schwefelsäure. Da die conc. Schwefelsäure nur allmählich auf das Mineral einwirkt, entsteht kein starker Gasstrom. Im Uebrigen ist die Entwicklung des Salzsäuregases sehr gleichmässig und dauert bei Anwendung von 0,5 Kil. Carnallit zwei bis drei Tage hintereinander an. Die Billigkeit des angewendeten Materials und die lange Dauer der Gasentwicklung gereichen dieser Methode zum besonderen Vortheil.

2. Ammoniakgas: Wirkt auf festes Kaliumhydroxyd Ammoniakflüssigkeit, so entwickelt sich ein reichlicher Strom von Ammoniakgas. Wie stark die Entwicklung ist, kann daraus ersehen werden, dass 200 Grm. Kaliumhydroxyd einen ca. 10 Stunden andauernden kräftigen Ammoniakgasstrom entbinden. Diese Art der Gaserzeugung ist durchaus nicht kostspielig, weil die nach der Entwicklung im Apparate restirende Lauge durch Erwärmen leicht von dem noch in ihr befindlichen Ammoniak befreit und dann wie jede andere wässrige Kalilauge benutzt werden kann. Da, wie schon erwähnt, die Einwirkung der angewendeten Agentien auf einander ziemlich heftig ist, so darf die Ammoniakflüssigkeit das Kaliumhydroxyd nur wenig befeuchten; anderenfalls tritt leicht stürmische Reaction ein.

3. Stickstoff. Die Methode zur Herstellung von Stickstoff beruht auf der Oxydation von Ammoniak durch unterchlorigsaure Salze, z. B. durch Chlorkalk. Zur Gasentwicklung verwendet man mit Vortheil den Würfelchlorkalk nach Cl. Winkler[1]) und eine Mischung von gleichen Theilen conc. Ammoniak und Wasser. Da das entbundene Gas nicht reiner Stickstoff ist, so muss es durch Kalilauge und conc. Schwefelsäure gewaschen werden. Bisweilen bleibt das Gas, trotzdem es mit diesen Flüssigkeiten gereinigt ist, noch mit weissen

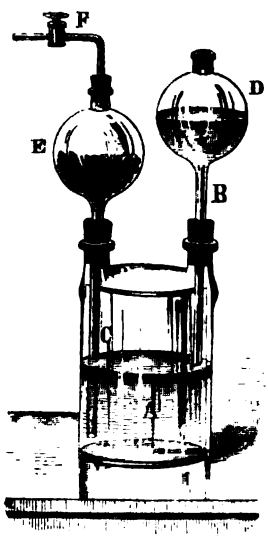
[1]) Ber. 20, 184.

Digitized by Google

Salmiaknebeln gemischt; die Nebel verschwinden jedoch meist, sobald das Gas noch mit warmem Wasser gewaschen wird.

Verwendet man zur Darstellung der genannten Gase, des Chlors, des Sauerstoffs und der schwefligen Säure den Kipp'schen Apparat, so macht seine Reinigung und Entleerung ziemlich grosse Schwierigkeiten, und es bedarf bei denjenigen Gasen, zu deren Entwicklung conc. Schwefelsäure gebraucht wird, einer besonderen Vorsicht, um den immerhin theuren Apparat vor dem Zerplatzen zu bewahren. Nach meinen Erfahrungen ist es viel vortheilhafter, einen anderen Apparat für die Gasentwicklungen zu benutzen, nämlich den, welchen ich in den folgenden Zeilen beschreiben werde.

Wie aus der beistehenden Figur ersichtlich ist, besteht dieser Gasentwicklungsapparat aus der zweihalsigen Woulf'schen Flasche *A*, in deren Hälse zwei Röhren *B* und *C* mittelst Gummistopfen eingepasst sind. Die Röhre *B* reicht bis zur Hälfte der Flasche, *C* aber fast bis zum Boden. An ihrem oberen Theile sind beide Röhren mit den tubulirten Kugeln *D* und *E* versehen, jedoch so, dass *D* höher als *E* zu stehen kommt. Die Kugel *E* ist durch einen mit Gummistopfen eingesetzten Hahn *F* verschliessbar.[1]) Für den Gebrauch beschicke man die Kugel *E* mit der festen Entwicklungssubstanz und giesse dann in *D*, indem der Hahn *F* geöffnet ist, so lange die betreffende Entwicklungsflüssigkeit, bis sie in der Flasche *A* das untere Ende von *B* erreicht hat. Schliesst man nun *F* und füllt noch so viel Flüssigkeit nach, bis *D* ca. ein Drittel voll ist, so ist der Apparat chargirt. Um zu verhindern, dass durch die Röhre *C* feste Substanzen



[1]) Dieser Apparat ist zu beziehen von Corn. Heinz, Aachen, Templergraben.

Digitized by Google

aus der Kugel *E* nach *A* gelangen, wird in die Kugel unter die feste Entwicklungssubstanz eine Gummiplatte eingelegt.

Es ist augenscheinlich, dass sich dieser leicht zerlegbare Apparat bedeutend besser reinigen lässt, als der Kipp'sche Apparat. Noch ein anderer Umstand gereicht dem letzteren gegenüber zum wesentlichen Vortheil, er ist billiger als jener, und gestattet, was jener Apparat nicht erlaubt, ohne grosse Umstände eine Complettirung der an ihm event. zerbrochenen Theile.

Beiträge zur Kenntniss des Phenylhydrazins;

von

C. Willgerodt und M. Ferko.

E. Fischer, der Entdecker der Hydrazine, ist bekanntlich auch der erste gewesen, der symmetrische aromatische Verbindungen dieser hochinteressanten Körperklasse in Azobenzolderivate[1]) überführte.

Die hier von uns veröffentlichte Arbeit beschäftigt sich zum grossen Theil mit Hydrazinverbindungen, die auf dem von E. Fischer angebahnten Wege dargestellt worden sind. Nach dem ursprünglich vorliegenden Plane sollten dieselben in Benzidinderivate, resp. in Abkömmlinge isomerer Benzidine[2]) durch Kochen mit Säuren übergeführt werden. Unsere Hoffnungen sind indessen in keinerlei Weise in Erfüllung gegangen, und so ist es gekommen, dass der Lauf der Reactionen der beeinflussten Körper dem ersten Theile unserer Arbeit eine ganz andere unvermuthete Richtung gegeben hat.

Im zweiten Theile dieser Publikation beschäftigen wir uns damit, klar zulegen, wie weit es uns gelungen ist, unsymmetrische aromatische Hydrazine zu erzeugen.

---

[1]) Ann. Chem. **190**, 133; **199**, 281. etc.

[2]) M. Ferko, Inauguraldissertation. Freiburg i. B. 1887.

Digitized by Google

I. Darstellung von Nitro-, Nitroso-nitro- und Nitroso-halogen-Azoverbindungen und ihrer Muttersubstanzen.

1. Ueber Pikrylphenylhydrazin und davon derivirende Nitroso-nitrazobenzole.

Das Pikrylhydrazin ist zuerst von E. Fischer[1]) dargestellt worden. Zur Gewinnung desselben liessen wir alkoholische Lösungen von 1 Mol. Pikrylchlorid und 2 Mol. Phenylhydrazin unter Erwärmung auf einander einwirken. Das erzielte, gereinigte Produkt zeigte genau den für diese Substanz angegebenen Schmelzpunkt, 181°. Eine Verbrennung davon lieferte indessen die folgenden Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	46,29 %	45,14 %
H	3,17 „	2,82 „

die auf eine Verunreinigung mit einer kohlenstoffreicheren Substanz hindeuten, da über 1 % C mehr gefunden worden ist, als der Theorie entspricht. Diese Differenz, sowie die Erfahrung, die wir bereits über die leichte Umsetzungsfähigkeit des Pikrylhydrazins gemacht hatten, bestimmten uns, dasselbe in der Kälte entstehen zu lassen, um es reiner zu gewinnen. Wir verfuhren dabei folgendermassen: Das in heissem Alkohol gelöste Pikrylchlorid wurde mit soviel Alkohol verdünnt, dass es sich auch nach dem Erkalten nicht sogleich in fester Form ausschied. Diese kalte Lösung wurde in die kalte, alkoholische Phenylhydrazinlösung gegossen und unter Abkühlung mit Wasser acht Tage stehen gelassen. Die Reaction trat sofort ein; während derselben entwickelte sich Stickstoff. Das ausgeschiedene Pikrylhydrazin wurde mit kaltem Aether und kaltem Wasser nacheinander von Pikrylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin befreit, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und analysirt:

	Gefunden:	Berechnet:
C	45,40 %	45,14 %
H	3,06 „	2,82 „

Diese reinere Substanz unterscheidet sich von der in der Wärme dargestellten einmal durch den Schmelzpunkt,

[1]) Ann. Chem. 190, 132.

Digitized by Google

der bei 172°, also um 9° tiefer liegt, und weiter aber auch durch ihr Aussehen, sie krystallisirt in kleinen blassrothen Blättchen, während die erstere in schönen dunkelrothen erhalten wurde. Dass auch diese reinere Verbindung noch zuviel Kohlenstoff enthält, dürfte entweder von dem längeren Beisammensein derselben mit der alkoholischen salzsauren Phenylhydrazinlösung oder davon herrühren, dass bei der Darstellung des Körpers die Chloridlösung in die der Base gegossen wurde. Um reines Pikrylhydrazin zu gewinnen, muss nach unseren Erfahrungen mit der äussersten Vorsicht gearbeitet werden: man tröpfele eine kalt gehaltene alkoholische Hydrazinlösung in die kalt gehaltene Lösung des Chlorides langsam unter Umschütteln ein und vermeide somit bei jedem Moment der Reaction einen Ueberschuss der Basis. Das sich bildende salzsaure Phenylhydrazin entferne man möglichst rasch von den sich ausscheidenden Krystallen, wasche dieselben mit kaltem Wasser aus, entziehe ihnen das anhängende Pikrylchlorid mit kaltem Aether und trockne dieselben schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur in einem Exsiccator.

Dinitrosomononitrazobenzol.

Der beste, kürzeste und bequemste Weg, Pikrylhydrazin in Dinitroso-nitroazobenzol, $H_5C_6N{=}N{-}C_6H_2(NO_2)(NO)_2$, überzuführen ist der, dasselbe mit Eisessig eine kurze Zeit zu kochen. Die Umwandlung ist meistens schon nach dem Aufkochen des Eisessigs vollzogen. Aus der heissen Lösung von rothbrauner Farbe scheiden sich beim Abkühlen goldgelbe Blättchen aus, vom Schmelzp. 245°—246°, die umkrystallisirt, constant bei 247,5° schmelzen. Die mit der reinen Substanz ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Resultate:

		Gefunden:	Berechnet:
1.	C	50,12 %	C 50,53 %
	H	2,70 „	
2.	C	50,26 „	
	H	2,69 „	H 2,46 „
3.	N a)	23,15 „	
	N b)	23,26 „	
	N c)	23,42 „	N 24,56 „

Digitized by Google

Aus der rothen Eisessigmutterlauge wurde beim Abdestilliren des grössten Theiles des Lösungsmittels ein unansehnlicher, brauner Körper erhalten, der, aus Eisessig umkrystallisirt, sein Aussehen nicht änderte und bei etwa 145° schmolz.

Eine langwierigere Erzeugung des Dinitroso-nitro-azobenzols ist die, dass man Pikrylhydrazin mit conc. Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure kocht. Die ursprüngliche rothe Farbe der Krystalle verschwindet dabei nach und nach und macht einer gelben Platz. Nach vierstündigem Kochen mit genannten Säuren ist die Umsetzung des Pikrylhydrazins meist vollständig beendigt und die abfiltrirte, getrocknete Verbindung ist gleich so rein, dass sie den Schmelzpunkt 246° zeigt; nach einmaligem Umkrystallisiren derselben aus Benzol oder Eisessig wird der richtige Schmelzpunkt 247,5° (uncorr.) erhalten.

Wird ein kleiner Theil Pikrylphenylhydrazin vier Stunden andauernd mit Wasser gekocht, so geht die ursprünglich rothe Farbe des Körpers in Hellbraun über, der Schmelzpunkt erhöht sich dabei bedeutend (z. B. bis auf 215°.) Schliesst man das in Rede stehende Hydrazin mit Wasser in ein Rohr ein und erhitzt dasselbe zweimal drei Stunden im Schiessofen auf 120°, so tritt die eben erwähnte Farbenveränderung ein, und der Schmelzpunkt steigt auf 231°.

Interessant sind die Beobachtungen, die wir beim Erhitzen des Phenylhydrazins in Gegenwart von Alkohol machten, sie zeigen die leichte Umsetzbarkeit jenes Körpers am besten. Kocht man Pikrylphenylhydrazin mit wenig Alkohol $^1/_2$ Stunde auf einem Asbestteller und filtrirt darauf die heisse alkoholische Lösung in ein Schälchen, so scheiden sich aus derselben sofort Krystallblättchen aus, die nach dem Trocknen als ein Gemisch zweier Körper erkannt werden, da sie theilweise roth, theilweise silberfarbig sind. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Gemisches lag bei 204°. Aus den Mutterlaugen wurde ein goldgelber Körper vom Schmelzp. 218° gewonnen. Diejenige Substanzmenge, die bei dem einmaligen Kochen mit Alkohol unverändert geblieben war, wurde nun mit soviel Alkohol versetzt, dass sie nach $^1/_4$ stün-

Digitized by Google

digem Kochen vollständig gelöst erschien. Beim Erkalten schied sich wiederum ein Gemisch eines roth- und silberfarbigen Körpers aus, das gegen 191° schmolz; die Mutterlauge aber lieferte, wie die vorige, die goldfarbige Verbindung vom Schmelzpunkt 216°.

Die vorstehenden Resultate, die wir bei der Darstellung und Verarbeitung des rothbraunen Pikrylhydrazins erhalten haben, führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Das von uns erhaltene und vorzüglich verarbeitete Pikrylhydrazin vom Schmelzp. 181° ist ein Gemenge verschiedenartiger Körper, sehr wahrscheinlich enthält dasselbe neben Trinitrohydrazobenzol Nitrosodinitrohydrazobenzol:

	Berechnet für Trinitrohydrazobenzol:	Gefunden:	Berechnet für Nitrosodinitro-hydrazobenzol:
C	45,14 %	46,29 %	47,52 %
H	2,82 „	3,17 „	2,97 „

Selbstverständlich berechtigt diese Analyse auch zu der Annahme, dass ein Gemisch von Trinitrohydrazobenzol und Dinitrosonitro-azobenzol etc. vorliege.

2. Die Körper, die beim Kochen des gedachten Ausgangsmaterials mit Alkohol isolirt werden können, sind scheinbar zum Theil Abkömmlinge der von vornherein vorhandenen Substanzen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich unter ihnen neben Trinitrohydrazobenzol Nitrosodinitrohydrazobenzol und Nitrosodinitro-azobenzol befinden.

3. Die Entstehung des Dinitrosonitroazobenzols aus dem rothbraunen Trinitrohydrazobenzol beim Kochen mit Säuren ist bisher nicht vollkommen aufgeklärt. Aus dem Nitrosodinitrohydrazobenzol würde dasselbe durch Wasserabspaltung hervorgehen können:

$$H_5C_6—\underset{\underset{H}{\vdots}}{N}—\underset{\underset{H}{\vdots}}{N}—C_6H_2(NO)(NO_2)NO.$$

Dagegen könnte es aus dem Trinitrohydrazobenzol nur dadurch resultiren, dass neben jener Wasserabspaltung eine zweite Reduction von Statten ginge, veranlasst durch die Einwirkung von Pikrylhydrazin auf Nitrosodinitroazobenzol.

Zur Klarlegung der hier obwaltenden Vorgänge ist noch eine ganze Reihe von Versuchen auszuführen, die zum Theil bereits in Angriff genommen sind.

Digitized by Google

Dinitrosomononitroazobenzolsulfonsäure.

Diese Sulfonsäure wird erhalten, wenn man 5 Grm. Dinitrosonitroazobenzol mit 15 Grm. englischer und 15 Grm. rauchender Schwefelsäure in einem Kolben so lange im Oelbade auf 220°—230° erhitzt, bis sich ein Tropfen des Gemisches klar in Wasser auflöst. Sobald dies der Fall ist, giesse man das Gemisch vorsichtig in die zwei- bis dreifache Menge kalten Wassers, woraus sich der grösste Theil der Sulfonsäure als dicke, schlammige Masse von hellgelber Farbe ausscheidet. Die so gewonnene, auf Thontellern getrocknete Säure wurde wiederholt aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, umkrystallisirt, wobei als erste Fraction hellgelbe Nädelchen, aus der Mutterlauge jedoch solche von graubrauner Farbe erhalten wurden. Diese Sulfonsäure konnte nicht in vollständig reinem Zustande erhalten werden, weil es nicht gelang, sie ganz und gar von den beigemengten anorganischen Verunreinigungen zu trennen; sie schmilzt noch nicht bei 360°; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie plötzlich. Das Baryumsalz der Dinitrosomononitroazobenzolsulfonsäure lässt sich in der Weise erzeugen, dass man eine conc. Lösung von essigsaurem Baryt mit einer solchen der Sulfonsäure zusammengiesst. Bei der Vereinigung der Lösungen fällt das Salz aus. Aus Eisessig umkrystallisirt, wird es in Form gelblicher Blättchen erhalten.

Die Baryumbestimmung ergab 15,21 % Ba, berechnet wurden 15,84 %.

2. Ueber α-Dinitrophenyl-phenylhydrazin und davon derivirende Verbindungen.

Bezüglich des α-Dinitrohydrazobenzols giebt E. Fischer[1]) nur an, dass es analog dem Pikrylphenylhydrazin bei Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin entstehe; über die Eigenschaften: Aussehen, Schmelzpunkt etc. dieses Körpers scheint indessen bisher nichts veröffentlicht zu sein.

Nach vielfach angestellten und oft misslungenen Ver-

[1]) Ann. Chem. 190, 134.

Digitized by Google

suchen haben wir endlich herausgefunden, dass sich das α-Dinitrohydrazobenzol mit Sicherheit gewinnen lässt, wenn man α-Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin in der Kälte zur Einwirkung bringt. 5 Grm. fein pulverisirtes α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) wurden in einem Kölbchen mit Alkohol übergossen und darauf mit 5,5 Grm. Phenylhydrazin (entsprechend etwas mehr als 2 Mol.) versetzt. Das verkorkte Kölbchen wurde acht Tage lang unter öfterem Umschütteln in einem Gefässe mit kaltem Wasser gekühlt. Sofort nach dem Zufügen des Phenylhydrazins zu dem nur theilweise im Alkohol gelösten α-Dinitrochlorbenzol trat eine kirschrothe Färbung ein, der bald eine Entwicklung kleiner Gasbläschen folgte. Bei einem späteren, in gleicher Weise ausgeführten Versuche wurde das Gas aufgefangen und untersucht; dasselbe brennt nicht, vermag keine Verbrennung zu unterhalten und trübt auch Barytwasser nicht, es muss somit wohl als Stickstoff angesprochen werden.

Noch sei bemerkt, dass sich bei den so ausgeführten Versuchen schon nach einigen Stunden des Beisammenseins der auf einander einwirkenden Substanzen Krystalle ausscheiden, die zum grössten Theil aus salzsaurem Phenylhydrazin bestehen. Nach achttägigem Stehen war die Ausscheidung derselben beträchtlicher geworden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure versetzt und damit durchgeschüttelt. Das salzsaure Phenylhydrazin geht hierbei in Lösung; es fällt aber, und zwar vollkommen, wenn man noch eine genügende Menge Wasser zusetzt, ein körniger, ziegelroth aussehender Körper aus, der mit etwas Schmiere durchsetzt ist. Nachdem diese Masse durch Filtration von der salzsauren Phenylhydrazinlösung getrennt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen worden ist, bis dasselbe beim Abfluss neutral reagirt, löst man sie in heissem Alkohol auf und gewinnt daraus beim Erkalten schöne rothe Blättchen, die ihrem Aussehen nach dem Azobenzol ähneln und den Schmelzpunkt 120° besitzen. Diese Substanz repräsentirt das α-Dinitrohydrazobenzol, $H_5C_6.(NH)_2.C_6H_3(NO_2)_2$, wie die folgenden Analysen beweisen:

Digitized by Google

		Gefunden:		Berechnet:
1.	C	53,14 %	C	52,55 %
2.	C	52,97 „		
1.	H	4,1 „	H	3,65 „
2.	H	3,81 „		
3.	N	20,38 „	N	20,44 „ .

Die alkoholischen Mutterlaugen, aus denen das Dinitrohydrazobenzol gewonnen wird, liefern beim Einengen eine kirschrothe Masse, die nach vollständigem Abdunsten des Alkohols pechartig erscheint; dieselbe ist noch nicht untersucht worden.

Dinitroazobenzol. Wird in eine concentrirte, heisse, alkoholische Lösung des Dinitro-hydrazobenzols in kleinen Portionen und unter Umschütteln so lange gelbes Quecksilberoxyd eingetragen, bis dasselbe nicht mehr zu Quecksilber reducirt wird, so geht die Hydrazoverbindung in die Azoverbindung über.

α-Dinitroazobenzol krystallisirt aus Alkohol in feinen, rothen Nädelchen, die zwischen 116°—117° (uncorr.) schmelzen. Der Körper wurde analysirt:

	Gefunden:	Berechnet:
C	53,26 %	52,94 %
H	3,13 „	2,94 „

Dinitroso-azobenzol.

Das Dinitrosoazobenzol wird in ganz analoger Weise wie das Dinitroso-nitroazobenzol dargestellt. Kocht man eine Lösung von Dinitrohydrazobenzol in Eisessig 2 Stunden lang am Rückflusskühler, so scheiden sich aus der erkaltenden Lösung von rothbrauner Farbe kurze braune Nadeln vom Schmelzp. 175° aus. Die Mutterlaugen hinterlassen nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Eisessigs eine verschmierte, braune Masse. Nach dem Reinigen des Dinitroso-azobenzols durch Umkrystallisiren aus Wasser und weiter aus Alkohol nimmt es eine lichtere Farbe an, sein Schmelzpunkt bleibt aber 175° (uncorr.) Eine Analyse, die von diesen Nädelchen ausgeführt wurde, ergab für Dinitrosoazobenzol passende Werthe:

Digitized by Google

Gefunden:		Berechnet:
C	60,03 %	60,00 %
H	3,50 „	3,33 „
N	23,12 „	23,33 „

Auch dieser Körper lässt sich durch Kochen des Dinitrohydrazobenzols mit Salzsäure, sowie auch mit Wasser allein, erzeugen. Wird ein kleiner Theil des Ausgangsmaterials mit Wasser gekocht, so nehmen die rothen Blättchen schon nach achtstündiger Behandlung eine hellgelbe Färbung an. Wird der entstandene Körper aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so wird er in schönen, seideglänzenden, gelben Nädelchen vom Schmelzp. 175° gewonnen.

Wichtig zur Kenntniss der Nitrohydrazobenzole und ihrer Abkömmlinge ist noch der folgende Versuch. Ungefähr 2 Grm. Dinitrohydrazobenzol wurden in einem Kölbchen mit Alkohol übergossen und erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Nach dem Erkalten wurde der grösste Theil als unveränderte Substanz in schönen rothen Blättchen vom Schmelzp. 120° abgeschieden. Wurde darauf die Mutterlauge auf dem Wasserbade bis zu $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens eingeengt, so lieferte sie schon während des Erwärmens braun gefärbte, feine Nädelchen, die getrocknet bei 171° schmolzen, und somit mit Dinitrosoazobenzol identisch sind. Eine alkoholische Lösung der Nadeln liess eingetragenes Quecksilberoxyd selbst nach längerem Kochen unverändert. Durch Auflösen dieser Verbindung in grossen Mengen heissen Wassers und Filtriren durch ein geheiztes Filter gelang es, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 175° zu erzielen.

Weiter lieferte jene eingedampfte Mutterlauge nach 24stündigem Stehen in der Kälte dicke, rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 118°, die Quecksilberoxyd reducirten und somit sicherlich ein Hydrazobenzolderivat repräsentirten. Der letzte Rest der alkoholischen Lösung hinterliess nach dem vollständigen Abdunsten des Alkohols ein rothbraunes Pech.

Was die Entstehung des Dinitrosoazobenzols anbetrifft,

Digitized by Google

so ist darüber zu sagen, dass sich dieselbe sicherlich in ganz analoger Weise wie die der Dinitrosomononitroverbindung vollzieht.

Beim Ueberblicken der in diesem Capitel aufgeführten Analysen ergiebt sich, dass nur das Dinitrosoazobenzol vollkommen rein vorlag, dass dagegen die Muttersubstanz desselben, sowie das aus derselben hervorgehende Dinitroazobenzol durch eine kohlenstoffreichere Verbindung verunreinigt sein musste. Sehr wahrscheinlich enthalten beide Körper geringe Mengen von Dinitrosoazobenzol.

Dass es schwierig ist, chemisch reines Dinitro-hydrazobenzol darzustellen, dafür sprechen ganz besonders auch unsere Versuche über die Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin in der Wärme. Arbeitet man bei gewöhnlichem Druck, so erhält man nach kurzem Kochen der reagirenden Verbindungen rothe, syrupartige bis pechige Massen, die schwierig zu reinigen sind. Wenngleich eine Analyse eines solchen gereinigten und getrockneten Peches darauf hindeutet, dass Nitrosonitrohydrazobenzol vorliegen könnte:

	Gefunden:	Berechnet:
C	56,71 %	55,82 %
H	4,08 „	3,88 „ ,

so ist das Vorhandensein desselben doch nicht mit Sicherheit erwiesen; denn der pechartige Körper liefert wohl beim Kochen mit Eisessig, sowie bei seiner Sublimation (Erhitzen) zum grossen Theil Dinitrosoazobenzol; aber bei der Oxydation desselben mit Quecksilberoxyd wurde nicht Nitrosonitroazobenzol, sondern Dinitroazobenzol erhalten.

Beim Erhitzen von α-Dinitrochlorbenzol, Phenylhydrazin und Alkohol im geschlossenen Glasrohre bei einer Temperatur von 120°—130° erhält man als Hauptprodukt Dinitrosoazobenzol (Schmelzp. 175°).

Somit deuten auch hier alle unsere gemachten Erfahrungen darauf hin, dass sich ein reines Dinitrohydrazobenzol nur in der Kälte und zwar in der Weise erzeugen lässt, dass man die alkoholische Lösung der Base in die Lösung des Chlorides unter Umschütteln eintröpfelt. Ob dasjenige Lösungsmittel als das beste anzusehen ist, das sich am

Digitized by Google

schnellsten verdunsten lässt, soll experimentell nachgewiesen werden.

Bei den nunmehr anzustellenden Versuchen zur Erzeugung von Nitrosohydrazoverbindungen soll bei verschiedenen Wärmegraden in der Weise gearbeitet werden, dass die Lösung des Chlorides in die der Base getröpfelt wird, so dass dieselbe jederzeit, auch am Schlusse des Versuches, im Ueberschuss vorhanden ist.

3. Ueber Orthonitro-metachlorhydrazobenzol und davon derivirende Verbindungen.

Das **Orthonitrometachlorhydrazobenzol** wird ebensowohl beim Arbeiten in der Kälte als auch in der Wärme gewonnen, wenn man z. B. 3 Grm. Laubenheimer'sches Dinitrochlorbenzol mit 3,3 Grm. Phenylhydrazin und etwas Alkohol behandelt. Beim Zusammentreffen dieser Substanzen tritt sofort Dunkelfärbung ein, begleitet von einer Entwicklung kleiner, farbloser Gasbläschen, die bei der Prüfung als Stickstoff erkannt wurden. Die Umsetzung der aufeinander einwirkenden Körper verläuft somit ganz normal, denn es scheidet sich o-Nitro-m-chlorhydrazobenzol aus, und die sich abspaltende salpetrige Säure wird zu Stickstoff reducirt.

Das o-Nitro-m-chlorhydrazobenzol ist ein fester, rothe kurze Prismen bildender Körper, der sich aus Alkohol und Aether umkrystallisiren lässt. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 139°—140° (uncorr.). Eine Verbrennung und Chlorbestimmung lieferten das folgende Resultat:

	Gefunden:	Berechnet:
C	54,59 %	54,65 %
H	4,17 „	3,8 „
Cl	13,67 „	13,47 „

Darstellung und Eigenschaften des **Orthonitrometachlor-azobenzols.** Trägt man in eine heisse alkoholische Lösung der obigen Hydrazoverbindung so lange gelbes Quecksilberoxyd ein, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird und trennt darauf die Lösung durch Filtriren vom Quecksilber, so scheiden sich aus dem alkoholischen Filtrat sehr

Digitized by Google

bald Nädelchen von rother Farbe und dem Schmelzp. 94° aus; dieselben entsprechen der Formel:

$$H_5C_6 . N = \underset{1}{N} . \underset{:}{C_6H_3}(\underset{2}{NO_2})\underset{:}{Cl}\underset{5}{:}$$

	Gefunden:	Berechnet:
C	55,14 %	55,07 %
H	3,43 „	3,06 „ .

Orthonitrosometachlorazobenzol entsteht wie die übrigen in dieser Arbeit erwähnten Nitrosoverbindungen dadurch, dass die entsprechende Hydrazoverbindung mit Säuren oder Wasser gekocht wird. Durch sechsstündiges Erhitzen des Orthonitrometachlorhydrazobenzols mit Wasser oder einhalbstündiges Erhitzen mit Eisessig verliert sich die rothe Farbe und geht in eine gelblichweisse über. Aus der Eisessiglösung lässt sich auf Wasserzusatz ein weisser Körper ausfällen, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und den Schmelzp. 136°—137° (uncorr.) zeigt. Den gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Aussehen besitzt auch das durch Kochen mit Wasser erhaltene Produkt, wenn es aus Wasser umkrystallisirt wird.

Eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ergab auf Orthonitrosometachlorazobenzol

$$C_6H_5 . N = \underset{1}{N} . \underset{:}{C_6H_3}(\underset{2}{NO})\underset{:}{Cl}\underset{5}{}$$

stimmende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	58,65 %	58,66 %
H	3,68 „	3,26 „

An den Schluss des ersten und zwar des Haupttheiles dieser Arbeit angelangt, sei bemerkt, dass der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Menge das unsymmetrische o-Dinitrobrombenzol, $C_6H_3(\underset{4}{NO_2})\underset{:}{(NO_2)}\underset{3}{Br}\underset{:}{}\underset{1}{}$, auf Phenylhydrazin zur Einwirkung gebracht hat, und dass derselbe beabsichtigt, die Reaction auch auf andere Hydrazine und Nitrohalogenverbindungen mit beweglichen Radicalen auszudehnen.

II. Versuche zur Darstellung isomerer Nitrophenylphenylhydrazine.

Durch Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Nitrohalogenbenzolen, die ein bewegliches Halogenatom oder

Digitized by Google

eine in Gegenwart von Basen substituirbare Nitrogruppe aufzuweisen haben, hofften wir zu den unsymmetrisch substituirten Phenylhydrazinen zu gelangen.

Durch unsere Versuche hat sich indessen ergeben, dass sich Hydrazinverbindungen auf diesem Wege sehr wahrscheinlich aus dem Grunde nicht gewinnen lassen werden, weil die Nitrogruppen des in die Base eintretenden Radicals die restirenden Wasserstoffatome der Hydrazingruppe oxydiren.

Werden z. B. 5 Grm. salzsaures Phenylhydrazin in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 8,6 Grm. Pikrylchlorid auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt, so scheidet sich schon während dieser Zeit ein fester Körper ab. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, abgesogen, und darauf der goldgelbe Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgeschüttelt, um etwa noch vorhandenes Pikrylchlorid oder salzsaures Phenylhydrazin zu entfernen. Der so gewonnene und getrocknete Körper zeigte den Schmelzpunkt 225°. Durch unablässiges Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig wurde der Schmelzpunkt nach und nach bis auf 238° gesteigert. Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher der Körper vom Schmelzp. 225° erhalten worden war, schied nach dem Einengen eine in Blättchen krystallisirende Substanz aus, die bei 218° schmolz und die ihren Schmelzpunkt nach dem Kochen mit Eisessig beibehielt. Am Schlusse des Eindampfens lieferten jene Mutterlaugen pechartige Massen, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Die goldgelben Blättchen: 1. vom Schmelzp. 225° und 2. vom Schmelzp. 238° lieferten bei der quantitativen Bestimmung fast dieselben Zahlen, die der Formel $C_{12}H_7N_5O_4$ entsprechen:

Gefunden:				Berechnet
1.		2.		
C 50,77 %	C	50,50 %		50,53 %
H 2,85 „	H	2,70 „		2,46 „
—	N	24,53 „		24,56 „

Wenngleich dieser Körper bezüglich seines Aussehens und hinsichtlich seiner Löslichkeit in Eisessig und Benzol

Digitized by Google

dem Dinitrosonitroazobenzol vollkommen gleicht, so ist es doch immerhin möglich, dass derselbe mit jenem nicht identisch, sondern isomer ist. Zu dieser Annahme berechtigen indessen bis jetzt nur der um 9° tiefer liegende Schmelzpunkt und die Darstellungsweise der Blättchen.

Der leitende Grundgedanke bei der Ausführung des obigen Versuches war der, mittelst Salzsäure den am stärksten basischen Punkt des Phenylhydrazins zu besetzen und dadurch dem Pikryl den Weg zur Imidgruppe der Base zu bahnen. Unsere Absicht war also die, zunächst eine Umsetzung im folgenden Sinne zu erzielen:

$$\begin{array}{l} H_5C_6N - NH_2,\ HCl + C_6H_2(NO_2)_3. \\ \quad\ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\ \ H \qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl \end{array}$$

Die vorstehenden Analysen beweisen nun aber, dass kein Pikrylhydrazin vorliegen kann, dass vielmehr aus der jedenfalls zunächst entstandenen Verbindung 1 Mol. Wasser und 1 Sauerstoffatom abgespalten sind. Ist der vorliegende Körper aus dem unsymmetrischen Pikrylhydrazin hervorgegangen, so dürfte derselbe, wenngleich seine Structur verschiedenartig aufgefasst werden kann, wohl ein Abkömmling von Fischer's Tetraphenyltetrazon sein und das Tetranitrosodinitro-tetraphenyltetrazon der Formel:

$$\begin{array}{l} H_5C_6 = N - N = N - N - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (NO)_2(NO_2)H_2C_6 \qquad\qquad\qquad C_6H_2(NO_2)(NO)_2 \end{array}$$

repräsentiren.

Durch die Entdeckung des Natriumhydrazins von Michaelis[1]) wird es uns ermöglicht werden, die Constitution unserer Verbindung festzustellen. Wir beabsichtigen aus diesem Grunde, mittelst des Natriumphenylhydrazins das unsymmetrische Pikrylderivat darzustellen und dieses weiter zu verarbeiten.

Freiburg, im März 1888.

---

[1]) Ber. 19, 2448.

Digitized by Google

Ueber Dijodphenolsulfonsäure.

Antwort auf die Abhandlung von E. Ostermayer „Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen“;

von

Fr. Kehrmann.

Da Hr. Ostermayer in seiner vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung[1]) die in meiner 1. Mittheilung über Jodphenolsulfonsäuren gemachten Angaben als zutreffend anerkennt, so habe ich keine Veranlassung, auf den experimentellen Theil derselben nochmals zurückzukommen. Bedauern muss ich nur, dass mir die „an competenter Stelle niedergelegten“ Beobachtungen des Hrn. Ostermayer, welche mit den meinigen übereinstimmen sollen, nicht bekannt geworden sind. Bekannt waren mir lediglich die Angaben Dr. Lassars, die Angaben des Trommsdorff'schen Preiscourants, sowie der Inhalt der erwähnten Patentschrift. Wie aus meiner 1. Mittheilung ersichtlich, stimmen weder meine noch die von Hrn. Ostermayer neuerdings[1]) mitgetheilten Beobachtungen damit überein. Wenn nun Hr. Ostermayer glaubt, in den von mir veröffentlichten Thatsachen „schwere Vorwürfe“ sehen zu müssen, so habe ich dagegen keineswegs die Absicht gehabt, ihm solche zu machen, und weiss auch in der That nicht, worin dieselben bestehen, da es mir ferne liegt, den Nachweis eines Irrthums als Grund hierzu anzusehen.

Ich kann ferner nicht umhin, meiner Verwunderung darüber Ausdruck zu geben, dass Hr. Ostermayer in der noch dazu sehr auszugsweisen Wiedergabe des Wortlautes einer Patentschrift als eines jedem Interessenten zugänglichen Schriftstücks die Veröffentlichung einer vertraulichen Privatmittheilung erkennen will. Ich habe dies durchaus nicht in diesem Sinne, sondern lediglich dahin aufgefasst, dass es Pflicht eines jeden Arbeiters auf dem Gebiete unserer Wissenschaft ist, von den Veröffentlichungen eventueller Mitarbeiter auf gleichem Gebiet Notiz zu nehmen. Hr. Ostermayer

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 213.

Digitized by Google

scheint überhaupt die Tendenz meiner Mittheilungen miss-zuverstehen, deren Zweck lediglich der ist, mir das Recht des wissenschaftlichen Weiterarbeitens auf diesem von mir ganz unabhängig angebautem Gebiete zu wahren. Sodann weise ich darauf hin, dass auch ohne die Erwähnung der Patentschrift, nur auf Grund der Angaben Dr. Lassars und des Trommsdorff'schen Preisverzeichnisses eine Richtigstellung der Thatsachen am Platze war.

Schliesslich kann ich unmöglich Veranlassung nehmen, in der Weise, wie es Hr. Dr. Ostermayer für angebracht hält, des Weiteren auf die Geschichte der Jodphenolsulfonsäure einzugehen, da diese ohne Zweifel die Hrn. Fachgenossen nicht interessiren würde und auch leicht zu Auseinandersetzungungen führen könnte, die nicht an diesen Ort gehören. Auch über die Priorität der Entdeckung will ich nicht streiten. Die Sache liegt, wie Hr. Ostermayer zugeben wird, so, dass wir beide ganz unabhängig zu den betreffenden Körpern gelangt sind, und natürlich habe ich keine Veranlassung mit der Publikation meiner Resultate hinter dem Berge zu halten. Der Bemerkung Hrn. Ostermayers gegenüber, dass ich die Beschreibung solcher Verbindungen angekündigt hätte, welche, wie mir aus der Patentschrift bekannt, von seiner Firma bereits dargestellt seien, sehe ich mich gezwungen, nochmals ausdrücklich zu betonen, dass ich die fraglichen Körper ganz unabhängig von ihm dargestellt und untersucht habe, und auf meine beiden bis jetzt veröffentlichten Mittheilungen zu verweisen. Im Uebrigen beabsichtige ich nicht, wie auch bereits aus meiner 1. Mittheilung hervorgeht, mich speciell auf die auch von Ostermayer dargestellten Körper zu beschränken, sondern die Untersuchung nach und nach auf alle besser bekannten Phenolsulfonsäuren auszudehnen. Es wird sich im Verlaufe dieser Untersuchungen ergeben, ob bei der Substitution des Benzolwasserstoffes durch Jodatome im Allgemeinen die gleichen Substitutionsregeln Geltung haben, die auch bei der Substitution anderer Atome oder Radicale erkannt worden sind, und inwieweit die eigenthümliche Natur des Jodatomes hier Modificationen bedingt.

Freiburg i. B., im März 1888.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms;

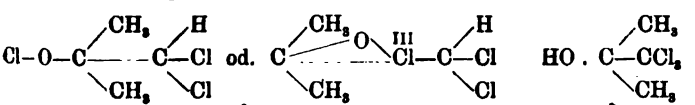
von

C. Willgerodt und Ad. Genieser.

I. Darstellung und Charakteristik zweier isomerer Acetonchloroforme mit Berücksichtigung der dabei entstehenden Nebenprodukte.

Schon bei der Entdeckung des Acetonchloroforms[1]) hat der eine von uns nicht unerwähnt gelassen, dass dasselbe bei seiner Darstellung zunächst in Form eines Oeles entsteht, und dass dieser Aggregatzustand, der nach der trocknen Destillation selbst der reinen Substanz noch eigen ist, erst dann überwunden wird, wenn dieselbe direct oder indirect mit Wasser in Berührung kommt. Einmal fest geworden, ist das Acetonchloroform nicht wieder bleibend zu verflüssigen.

Eine längere Zeit haben wir das zuerst entstehende Oel nur für einen physikalischen Zustand des festen Acetonchloroforms angesehen; durch die Resultate neuerer Arbeiten haben wir uns indessen überzeugen müssen, dass jene Ansicht unhaltbar ist, dieselben zwingen zu der Annahme zweier chemisch isomerer Verbindungen. Wir haben somit von nun an ein flüssiges und ein festes Acetonchloroform zu unterscheiden, wovon dem festen die Formel zukommt, die demselben bisher gegeben worden ist: es ist das Trichlorid der Oxyisobuttersäure; die flüssige Substanz dagegen ist keine Hydroxy-, sondern sehr wahrscheinlich eine Chloroxyverbindung. Zur besseren Orientirung seien die Formeln nebeneinander gestellt:



Flüssiges od. Chloroxyacetonchloroform.

Festes oder Hydroxyacetonchloroform.

[1]) Ber. 1881, 2455.

Digitized by Google

Darstellung des flüssigen Acetonchloroforms und der dabei auftretenden Nebenprodukte.

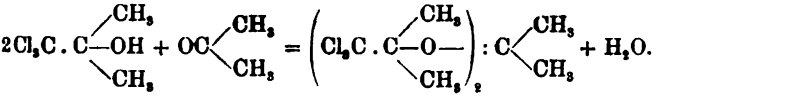
Die Darstellung des flüssigen Acetonchloroforms haben wir jetzt insofern modificirt, dass wir bei der Synthese desselben nicht mehr wie früher einen Ueberschuss von Aceton, sondern einen solchen von Chloroform anwandten. Wir beabsichtigten durch diese Abänderung eine Verringerung der Condensationsprodukte, die Schützung der sich bildenden Chloride gegen die Einwirkung des Kaliumhydroxydes und damit die Darstellung des Acetonchloroforms im grösseren Maassstabe. Man erhält in der That gute Ausbeuten von dem Additionsprodukt, wenn man 500 Grm. Aceton mit 1000 Grm. Chloroform in einem so grossen Kolben vereinigt, dass derselbe nur bis zur Hälfte gefüllt ist, und in dieses Gemisch innerhalb $2^1/_2$ Tagen nach und nach 300—350 Grm. gepulvertes Kaliumhydroxyd einträgt. Der Kolben muss während der Reaction fortwährend durch kaltes Wasser gekühlt und der Inhalt desselben von Zeit zu Zeit tüchtig umgeschüttelt werden. Es genügt indessen, ihn locker mit einem Korke zu verschliessen. Nach beendigtem Kalizusatz lasse man das Gemisch noch $1^1/_2$ Tage beisammen und filtrire darauf die Flüssigkeit von dem festen weissen Rückstande ab; derselbe enthält, sobald er mit Aether ausgewaschen ist, um die letzten Spuren des flüssigen Acetonchloroforms daraus zu entfernen, ausser den anorganischen Substanzen fast nur Acetonaloxyisobuttersäure, dazu geringe Mengen von Acetonsäure. Die Acetonoxyisobuttersäure dagegen fehlte gänzlich; dieselbe scheint sich, wenn nach der soeben beschriebenen Darstellungsmethode gearbeitet wird, nicht zu bilden.

Um das flüssige Acetonchloroform aus der durch Filtration gewonnenen Flüssigkeit rein darzustellen, destillirt man zunächst im Wasserbade die grössten Mengen des nicht vereinigten Acetons und Chloroforms ab und unterwirft darauf das zurückbleibende schwere, farblose Oel der fractionirten Destillation. Schon bei der ersten Operation erhält man zwischen 165^0 — 172^0 ziemlich reines, flüssiges

Digitized by Google

Acetonchloroform. Wird die Rectification des Oeles dieser Fraction zum zweiten Male wiederholt, so destillirt bei 170° (uncorr.) der grösste Theil desselben über und repräsentirt nun die chemisch reine, flüssige Verbindung. Alle niedriger siedenden Fractionen sind Gemische von Acetonchloroform und Chloroform, dieselben werden mit neu gewonnenem Schweröl vereinigt, um wiederum rectificirt zu werden.

Ausser dem flüssigen Acetonchloroform wurde noch eine gegen 180° siedende dickliche Flüssigkeit von niederem Chlorgehalt erhalten. Es liegt nahe, in dieser Substanz ein Condensationsproduct des festen Acetonchloroforms und des Acetons, nämlich das Acetonaloxyisobuttersäurehexachlorid zu vermuthen, gebildet nach folgender Gleichung:



Die von diesem Körper nach der Carius'schen Methode ausgeführten Chlorbestimmungen sprechen für diese Ansicht:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{11}H_{18}O_2Cl_6$:
Cl	54.6 %	54,47 %.

Der eine von uns wird die Verbindung noch genauer untersuchen und durch die Bestimmung ihrer Dampfdichte, Verbrennung und Verseifung constatiren ob sie das Hexachlorid der von ihm entdeckten und mit dem Hrn. Dr. Dürr genauer untersuchten Acetonaloxyisobuttersäure ist.

Zur Charakteristik des flüssigen Acetonchloroforms wollen wir im Folgenden die Eigenschaften dieses interessanten Körpers angeben und dasselbe mit der festen Verbindung vergleichen. Das frisch bereitete, flüssige Acetonchloroform ist eine vollkommen farblose, dicklich ölige Flüssigkeit, die constant und unverändert bei 170° (uncorr.) überdestillirt. In geschlossenen Röhren, vor Feuchtigkeit und Licht geschützt, scheint es für immer flüssig zu bleiben; wir haben zum wenigsten constatirt, dass es nach 12 monatlichem Stehen noch unverändert vorhanden war. Gegen das Licht ist diese Verbindung sehr empfindlich, es färbt sich, von demselben getroffen, dunkler und dunkler und wird schliesslich dunkel schwarzbraun, ohne scheinbar seine

Digitized by Google

procentische Zusammensetzung zu ändern. Eine Probe flüssigen Acetonchloroforms wurde in ein Röhrchen, aus dem die Luft durch wasserfreien Aetherdampf verdrängt worden war, eingeschmolzen; vor jedem Lichtstrahl geschützt, zeigte es sich nach 2 Monaten noch vollkommen farblos, darauf dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, war es schon nach 2 Tagen gelbbraun gefärbt. Wird das so gefärbte Acetonchloroform destillirt, so zerlegt es sich zum Theil in das ursprünglich farblose, sowie in ein viel höher siedendes, dunkelbraunes, schwer fliessendes Oel, das erst bei ca. 200° dünnflüssig wird, ein Produkt, das sich selbst im Vacuum nicht unzersetzt überdestilliren lässt. Die procentische Zusammensetzung der durch Lichtwirkung entstandenen Verbindung ist die des ursprünglich flüssigen Acetonchloroforms. Die folgenden Chlorbestimmungen sind von einem ganz dunklen Produkt ausgeführt worden:

	Gefunden:		Berechnet:	
1.	Cl	59,6 %	Cl	60,0 %.
2.	Cl	59,6 „		

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass das flüssige Acetonchloroform sehr wahrscheinlich durch das Sonnenlicht polymerisirt wird. Das feste Acetonchloroform ist lichtbeständig.

Wird das flüssige Acetonchloroform auf Wasser gegossen oder an die feuchte Luft gebracht, so findet, wie der eine von uns bereits nachwies, unter Aufnahme von $^1/_2$ Mol. Wasser der Uebergang in die feste Verbindung statt. Im Hinblick auf die mannigfachen physikalischen und chemischen Verschiedenheiten der beiden zu vergleichenden Körper, ist es vollkommen ausgeschlossen, dass in ihnen nur physikalische Modificationen vorliegen. Die chemischen Wandlungen derselben führen vielmehr zu der Erkenntniss, dass das flüssige und feste Acetonchloroform chemisch isomer sind.

Während das feste Acetonchloroform neutral reagirt, röthet das flüssige blaues Lackmuspapier. Es ist indessen schwierig nachzuweisen, ob diese Reaction demselben eigen ist, oder ob sie von Spuren anhängender oder sich bildender Säuren veranlasst wird. Sicher ist, dass die flüssige Verbindung äusserst zerstörend auf organische Körper einwirkt;

Digitized by Google

so werden Korke davon zerfressen und Leinen- sowie Wollfasern stark angegriffen. Das feste Acetonchloroform äussert auf genannte Substanzen keinen oder doch nur einen geringen Einfluss. Das flüssige Acetonchloroform ist auch giftiger als das feste, wenige Tropfen desselben auf die Zunge eines Kaninchen gebracht, genügen, um dasselbe sehr rasch zu tödten. Ueber physiologische Wirkungen des festen Acetonchloroforms wurde schon früher[1]) berichtet

Werden Proben vom festen und flüssigen Acetonchloroform in Röhren eingeschlossen und auf höhere Temperatur erhitzt, so ergiebt sich das Folgende: Bei 250° bleiben beide Verbindungen unverändert, bei 280° dagegen beginnt das feste Additionsprodukt sich zu zersetzen und zeigt bei 300° bereits eine starke Verkohlung, während das flüssige Acetonchloroform bei 300° noch keine, bei 315° nur ganz geringe Zersetzung erleidet.

II. Condensation der Acetonchloroforme mit Benzol, Toluol und p-Xylol, veranlasst durch Aluminiumchlorid.

Beim Abschluss der hierher gehörenden Versuche hat sich ergeben, dass beide Acetonchloroforme zu den Abkömmlingen der festen Verbindung führen, dass also das flüssige während der Reaction in das andere übergeht.

a) Condensation der Acetonchloroforme mit Benzol.

1. Flüssiges Acetonchloroform. Alle diesbezüglichen Versuche stimmen darin überein, dass dieses Chlorid der Fettreihe stets mit einem Ueberschuss von Benzol versetzt wurde (auf 1 Mol. Acetonchloroform wurden 5—6 Mol. Benzol verwendet), sie unterscheiden sich aber durch die Gewichtsmengen des zugefügten Aluminiumchlorides, sowie die Reactionsdauer.

Nachdem constatirt worden war, dass bei einem Zusatz von 1 Mol. Aluminiumchlorid auf 1 Mol. Acetonchloroform nach 3tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Umsetzung noch nicht vollständig beendigt war, wurden bei einem

[1]) Tageblatt d. 57. Versamml. deutscher Naturf. u. Aerzte zu Magdeburg, S. 304.

Digitized by Google

zweiten Versuche $1^1/_2$ Mol., bei einem dritten 2 Mol. Aluminiumchlorid zur Condensation der genannten Verbindungen angewandt. Auf diesem Wege wurde nun festgestellt, dass die Reaction selbst dann noch langsam von Statten geht, wenn man das Acetonchloroform-Benzol-Gemisch vom Anfange an mit der auf 2 Mol. Aluminiumchlorid berechneten Menge dieser Substanz versetzt. Die Umsetzung naht erst ihrem Ende, wenn man den das Reactionsgemisch bergenden Kolben 14—21 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu den auf einander einwirkenden Substanzen schädigte die Reaction. Die Verarbeitung der entstehenden Körper ist die gewöhnliche. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird schliesslich ein helles, schweres Oel erhalten, das durch einen intensiven Pilzgeruch ausgezeichnet ist, und im Destillirgefäss bleibt eine braune harzige Masse zurück, die sich leicht in Aether löst, aber durch denselben nicht gereinigt werden kann. Nach mehrmaligem Auswaschen ist dieser Rückstand vollständig chlorfrei. Auf höhere Temperatur erhitzt, wird dieses Harz dünnflüssig und destillirt gegen 400° unter theilweiser Zersetzung.

Alle bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Oele wurden vereinigt, da sie in geringerem oder grösserem Maasse auf Chlor reagirten. Nach ihrer Trennung von Wasser durch Scheidetrichter und Chlorcalcium wurden sie der fractionirten Destillation unterworfen, um die letzten Reste von Acetonchloroform und Benzol zu entfernen, und die neu entstandenen Körper zu isoliren. Das über 200° übergehende Destillat war frei von den Ausgangsmaterialien und wurde weiter zu reinigen, mechanisch zu zerlegen gesucht. Schwierig war es, diesem hochsiedenden Oele die letzten Spuren vom anhaftenden Wasser zu entziehen. Wir gelangten nur dadurch zum Ziele, dass wir dasselbe eine längere Zeit mit Chlorcalcium kochten. Das darauf beim Destilliren übergehende Oel hatte keinen constanten Siedepunkt. Die continuirlich zwischen 220°—300° übergehende Fraction enthielt 20,37% und 20,59% Chlor. Der Formel $(HO)C(CH_3)_2 . CCl(C_6H_5)_2$ entsprechen 13,63% Cl, der Formel

Digitized by Google

$(HO)C(CH_3)_2 . CCl_2 . C_6H_5$ dagegen 32,42 % Cl. Durch jene Analysen wurde somit bewiesen, dass ein Gemisch verschiedener Körper vorlag. Die Trennung derselben ist mühsam und langwierig; sie gelang uns nur theilweise, und zwar dadurch, dass 8—10 Mal sehr sorgfältig in eigens construirten Apparaten fractionirt wurde. Auf solche Weise wurde als umfangreichste Fraction ein bei 239° (uncorr.) constant siedendes, ganz klares, fast farbloses Oel: der **Diphenylmonochlorpseudobutylalkohol** $(HO)C(CH_3)_2 . CCl(C_6H_5)_2$ erhalten. Die folgenden Ergebnisse von Verbrennungen und Chlorbestimmungen beweisen die Existenz dieser Verbindung:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	73,41 %	73,37 %	73,7 %
H	6,92 „	7,01 „	6,53 „
Cl	13,19 „	13,34 „	13,63 „

Die höher und tiefer siedenden Fractionen konnten wegen der geringen Mengen der vorliegenden Substanzen zunächst nicht vollkommen gereinigt werden. Die damit ausgeführten Chlorbestimmungen deuten indessen darauf hin, dass die erstere zum grössten Theil aus Triphenylpseudobutylalkohol besteht, da sie nur 2,12 % Cl lieferte, dass die zweite, niedriger siedende Fraction dagegen sehr viel Phenyldichlorpseudobutylalkohol enthalten muss, da sie bei der Analyse 27,9 % Cl ergab.

2. Festes Acetonchloroform. Mit dem festen Acetonchloroform wurden die Versuche in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie mit der flüssigen Verbindung. Hierbei ergab sich, dass die Reaction mit der festen Modification weit glatter von Statten geht als bei der ersteren. Schon nach dreitägigem Erhitzen auf dem Dampfbade war sämmtliches Acetonchloroform in Reaction getreten. Das Endresultat war dem ähnlich, welches bei der flüssigen Verbindung erhalten worden war.

Der **Monophenyldichlorpseudobutylalkohol**

$$(HO)C(CH_3)_2 . CCl_2 . C_6H_5$$

wurde dadurch vorwiegend gebildet, dass bei der Synthese wenig Benzol angewandt, und die Reaction frühzeitig unter-

Digitized by Google

brochen wurde. Auf diesem Wege erzeugte sich soviel der monophenylirten Verbindung, dass eine geringe Menge davon in reinem Zustande dargestellt werden konnte. Dieser Alkohol repräsentirt eine vollkommen farblose Flüssigkeit, die ungefähr bei gegen 217° siedet. Mit Sicherheit liess sich von uns der Siedepunkt nicht feststellen, weil wir zu geringe Mengen von der Substanz hatten. Der Pilzgeruch dieser Verbindung ist nicht so intensiv wie der der höher phenylirten Körper. Die Chlorbestimmung dieses Alkohols ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Cl	31,97 %	32,05 %	32,42 %.

Triphenylpseudobutylalkohol, $(HO)C(CH_3)_2 . C(C_6H_5)_3$, bildet sich selbstverständlich vorzüglich dann, wenn eine längere Zeit mit einem Ueberschusse von Benzol gearbeitet wird; derselbe ist eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die einen starken Pilzgeruch verbreitet. Der Siedepunkt dieses Alkohols liegt mindestens bei 260°, wir konnten denselben nicht mit absoluter Sicherheit feststellen, weil wir zu geringe Mengen der Reinsubstanz hatten; eine Verbrennung derselben lieferte die folgenden Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	87,03 %	87,42 %
H	7,42 „	7,28 „

Tetraphenylisobutan der Formel

$$H_5C_6 . C(CH_3)_2 . C(C_6H_5)_3$$

vermuthen wir in den pechartigen Rückständen, die hinterbleiben, wenn das ursprüngliche Reactionsgemisch mit Wasserdämpfen destillirt wird. Zum Zweck der Reinigung kochten wir jene braunen, harzigen Massen mehrere Stunden mit oft erneutem Wasser aus und erhitzten dieselben, nachdem sie in Aether aufgenommen worden waren, im Vacuum vorsichtig auf 280°, um etwa noch anhängende Verbindungen niederen Phenylgehaltes abzutreiben. Es konnte nicht vermieden werden, dass bei dieser Operation die gelbbraune Farbe einer dunkleren Platz machte, und so kann es denn

Digitized by Google

auch nicht Wunder nehmen, dass eine Verbrennung von der resultirenden Substanz 1 % Kohlenstoff zuviel lieferte; dennoch scheint uns die Analyse für eine vierfache Phenylirung zu sprechen.

b) Condensation der Acetonchloroforme mit Toluol.

Das Toluol setzt sich mit den Acetonchloroformen in Gegenwart von Aluminiumchlorid in analoger Weise um, wie das Benzol. Es muss indessen bemerkt werden, dass die Einwirkung des Toluols eine langsamere ist, als die des Benzols. Die entstehenden Produkte liessen sich zunächst wiederum in zwei Theile, nämlich in ein hellgelbes, mit Wasserdämpfen übergehendes Schweröl und in eine rückständige braune, harzige Masse zerlegen. Das gereinigte, getrocknete Oel ist ein Gemisch, welches der Hauptsache nach aus Tolyldichlorpseudobutylalkohol und Ditolylmonochlorpseudobutylalkohol besteht. Die Trennung dieser ölartigen Flüssigkeiten macht bedeutende Schwierigkeiten, weil ihre Siedepunkte zu nahe nebeneinander liegen; die Scheidung derselben gelang nach 10- bis 12maligem Fractioniren nur deshalb, weil wir zu Anfang der Destillation über eine grosse Menge Oel verfügten, das kaum Spuren der Tritolylverbindung enthielt.

Der **Tolyldichlorpseudobutylalkohol,**

$$(HO)C(CH_3)_2 . CCl_2 . (C_6H_4 . CH_3),$$

siedet bei ungefähr 245° (uncorr.) und bildet ein hellgelbes, klares Schweröl, das einen herben Pilzgeruch besitzt.

Die Chlorbestimmungen von dieser Verbindung ergaben:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Cl	30,31 %	30,25 %	30,47 %.

Der **Ditolylmonochlorpseudobutylalkohol,**

$$(HO)C(CH_3)_2 . CCl(C_6H_4 . CH_3)_2,$$

siedet bei etwa 265° (uncorr.); er hat eine dunklere Farbe und einen ähnlichen, nur etwas muffigeren Geruch, als obige Verbindung. Auch hier fiel eine Chlorbestimmung befriedigend aus:

Digitized by Google

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	12,02 %	12,31 %.

Die Tri- und Tetratolylverbindungen konnten bisher nicht in genügender Menge erhalten werden.

Interessant dürfte noch die Beobachtung sein, dass auch hier eine Verdünnung des ursprünglichen Reactionsgemisches mit Schwefelkohlenstoff eine Verminderung der Ausbeute bewirkt, und dass flüssiges und festes Acetonchloroform zu denselben Verbindungen führen.

c) Condensation der Acetonchloroforme mit p-Xylol.

Mit p-Xylol geht die beabsichtigte Umsetzung recht glatt und rasch von Statten. Es genügt für dieselbe eine kürzere Zeit und eine geringere Menge von Aluminiumchlorid. Nach Verarbeitung des Reactionsgemisches lag zunächst wiederum eine harzige Masse von grünlicher Farbe und ein klares, helles Oel vor, welches nach dem Reinigen, Trocknen und Destilliren kein Chlor mehr enthielt, und als **Tri-p-xylylpseudobutylalkohol** $(HO)C(CH_3)_2.C(C_6H_3(CH_3)_2)_3$ erkannt wurde:

	Gefunden:	Berechnet:
C	86,69 %	87,05 %
H	9,26 „	8,81 „

Der Siedepunkt dieses Alkohols konnte nicht bestimmt werden; derselbe liegt über 300°; sein Geruch erinnert nur noch etwas an Pilze, derselbe ist weit aromatischer als derjenige der Phenyl- und Tolylverbindungen. Die Struktur der Verbindung ist wohl selbstverständlich.

III. Behandlung der Acetonchloroforme mit Phosphorpentachlorid.

a) Flüssiges Acetonchloroform.

Um ein zum Vergleich der flüssigen und festen Verbindung brauchbares Resultat zu gewinnen, wurden die Versuche mit grösster Vorsicht ausgeführt, und Alles soviel als möglich vermieden, wodurch der angewandten Flüssigkeit Wasser hätte

Digitized by Google

zugeführt werden können. Behandelt man so 100 Grm. des flüssigen Acetonchloroforms mit etwa der doppelt berechneten Menge von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade, indem man den Rückflusskühler mit einer offenen Chlorcalciumröhre versieht, so tritt sofort unter starker Salzsäureentwicklung eine sehr energische Reaction ein. Die Salzsäureentwicklung vermindert sich nach und nach, so dass man den Versuch nach zwei- bis dreistündigem Arbeiten unterbrechen kann. Die vorhandene Flüssigkeit wird nun von dem festen, aus Phosphorpentachlorid bestehendem Rückstande abgegossen und fractionirt destillirt. Bei dieser Operation geht zunächst Phosphoroxychlorid und darauf unter Freiwerden von viel Salzsäure ein flüssiger Körper von ausserordentlich heftigem, zu Thränen reizendem Geruche über; am Schlusse der Destillation wurden geringe Mengen eines festen, in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers gewonnen. Die Flüssigkeit der zweiten Fraction, die den grössten Theil des neuen Körpers repräsentirt, wird durch Schütteln mit Wasser und Auswaschen mit Sodalösung vollständig vom Phosphoroxychlorid befreit, mittelst Scheidetrichters und Chlorcalciums entwässert und darauf wiederum fractionirt destillirt; hierbei resultirt eine wasserhelle Flüssigkeit, die gegen 151° (uncorr.) und etwas höher siedet. Die Darstellung dieses neuen Körpers hat sich bei mehrfach wiederholten Versuchen bewährt: dieselben Arbeiten führten immer zu demselben Abkömmlinge der Formel $C_4H_6Cl_2O$.

Analysen der gegen 151° siedenden Substanz einer I. Darstellung:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	33,40 %	33,70 %	34,04 %
H	4,82 „	4,78 „	4,26 „
Cl	49,97 „	50,15 „	50,35 „

Analysen der gegen 151° siedenden Substanz einer II. Darstellung:

	Gefunden:	
	I.	II.
Cl	50,24 %	49,99 %.

Digitized by Google

Was die bis jetzt erkannten Eigenschaften der Verbindung $C_4H_6Cl_2O$ anbetrifft, so ist darüber zu sagen, dass dieselbe eine schwere, farblose Flüssigkeit ist, die einen aromatischen Geruch besitzt, aber die Schleimhäute heftig angreift und entzündet. Der Körper siedet bei etwa 151° (uncorr.); er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether und auch anderen organischen Lösungsmitteln. Gegen chemische Agentien ist dieses Chlorid sehr widerstandsfähig: mit Wasser eingeschlossen und auf 240° erhitzt, wird es nicht angegriffen, mit Phosphorpentachlorid im Rohr einer höheren Temperatur ausgesetzt, tritt gleichfalls zunächst keine Veränderung ein, bei sehr hoher Temperatur findet jedoch theilweise Verkohlung statt. Endlich sei noch bemerkt, dass trocknes Silberoxyd beim Erhitzen nicht im Stande war, die Chloratome dieses Körpers herauszunehmen und durch Sauerstoff zu ersetzen.

b) Festes Acetonchloroform.

Die Art der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das feste Acetonchloroform ist bereits veröffentlicht worden.[1]) Es bilden sich bei derselben das feste tertiäre Chlorisobuttersäuretrichlorid und der Acetonchloroformäther, eine Flüssigkeit, die der vom flüssigen Acetonchloroform derivirenden Verbindung, $C_4H_6Cl_2O$, sehr ähnlich erscheint, sich von derselben aber hinsichtlich der Zusammensetzung wesentlich unterscheidet:

	$O(C(CH_3)_2 . CCl_3)_2$:	$C_4H_6Cl_2O$:
C	28,48 %	34,04 %
H	3,56 „	4,26 „
Cl	63,2 „	50,35 „

Zum Vergleich werden die Umsetzungen beider Körper studirt werden.

IV. Ansichten über Entstehung und Umsetzung der Acetonchloroforme.

Das flüssige Acetonchloroform ist das ursprüngliche Additionsprodukt von Aceton und Chloroform; das-

[1]) Ber. 1887, S. 539.

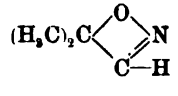
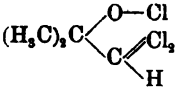
Digitized by Google

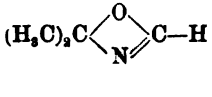
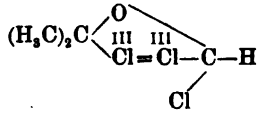
selbe entspricht dem labilen, bei 120° siedenden Vereinigungsprodukt von Blausäure[1]) und Aceton.

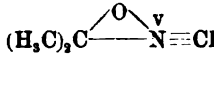
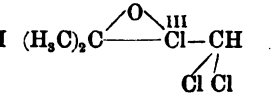
Die Ansichten über den Aufbau dieser ersten, lockerer zusammenhängenden Verbindungen können augenblicklich noch verschieden sein, weil sie nicht genügend untersucht sind, um ihre Constitution mit Sicherheit zu erkennen. Andeutungen über die Struktur der ursprünglichen Additionsprodukte hat der eine von uns an der vorhin citirten Stelle gegeben; dieselben mögen jetzt, nachdem nun auch die labile Modification des Acetonchloroforms erkannt worden ist, etwas erweitert werden.

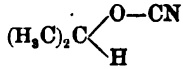
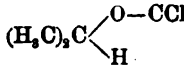
Von den möglichen Verbindungen des Acetons mit dem Nitril und dem Trichlorid der Ameisensäure in den zuerst erzeugten Stoffen seien folgende angedeutet:

a) Blausäure: b) Chloroform:

I.   oder

II.   oder

III.   oder

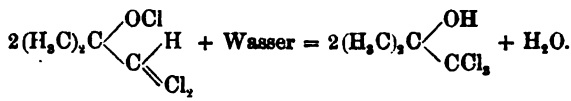
IV.   .

Jede der vorstehenden Formeln (b) ist anwendbar, die Reactionen zu beleuchten, die für diese Arbeit von Interesse sind; es soll dies indessen nur geschehen mit der Formel Ib, weil sie wohl die zutreffendste für das labile, flüssige Acetonchloroform sein dürfte:

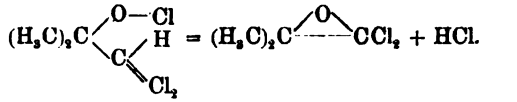
1. Der Uebergang des labilen Acetonchloroforms in die feste stabilere Modification durch Wasser beruht auf der folgenden molekularen Umlagerung:

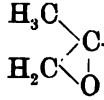
[1]) Ber. 1882, S. 2306.

Digitized by Google



2. Die Bildung des vermeintlichen Lactonchlorides. $C_4H_6Cl_2O$, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das flüssige Acetonchloroform wird veranlasst durch Abspaltung von Salzsäure:



Höchst wahrscheinlich entsteht beim Zusammentreffen von Phosphorpentachlorid und flüssigem Acetonchloroform zunächst ein Additionsprodukt dieser Chloride, das schon bei Wasserbadwärme dissociirt wird, und zwar entweder nach der obigen Gleichung oder unter Bildung des Aetheraldehydchlorids  . Schliesslich haben wir an dieser Stelle noch zu bemerken, dass wir uns das Auftreten von Phosphoroxychlorid, sowie der geringen Mengen von Chlorisobuttersäuretrichlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das flüssige Acetonchloroform dadurch erklären, dass die Bildung der festen Verbindung bei Darstellung der flüssigen nicht vollkommen umgangen werden kann. Denkbar wäre allerdings auch eine partielle molekulare Umlagerung der flüssigen Form.

3. Die Umsetzung des festen Acetonchloroforms bedarf weiter keiner Erläuterung mehr; nachdem die Formel desselben festgestellt war, verstanden sich die beschriebenen Derivate von selbst.

Freiburg i. Br., im März 1888.

Digitized by Google

Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen;

von

N. von Klobukow.

(Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des Hrn. Prof. W. v. Miller an der techn. Hochschule München.)

I. Stempelrheostat mit Quecksilbercontacten.

Unter den zahlreichen Constructionen von Rheostaten findet man nur wenige, welche sich zum Laboratoriumsgebrauch bei elektrochemischen Arbeiten eignen, und auch diese lassen manches zu wünschen übrig.

Man muss wohl unterscheiden zwischen Rheostaten, welche zum Gebrauch bei physikalischen und elektrotechnischen Messungen bestimmt sind, und solchen, welche in elektrochemischen Laboratorien zur Stromregulirung Anwendung finden sollen.

Bei der letztgenannten Gattung von Rheostaten ist vor allem die Anwendung von Metallcontacten (Stöpselverbindungen, Schleifcontacte etc.), mit Ausnahme von Quecksilbercontacten, principiell zu vermeiden, weil es absolut unmöglich erscheint, unter den obwaltenden Bedingungen die Contactstellen im nöthigen Grad der Reinheit zu erhalten.

Speciell zum Gebrauch bei elektrochemischen Arbeiten wurden von A. Classen[1]) die Flüssigkeitsrheostaten vorgeschlagen.

Es ist ersichtlich, dass die Einschaltung eines elektrolytischen Apparates als Stromregulators, eine Einrichtung ist, welche weit davon entfernt ist, den nöthigen Grad von Unveränderlichkeit und Zuverlässigkeit zu gewähren, den man, namentlich bei Dauerversuchen, von einem Strom-

[1]) Ber. 18, 1106. — „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" 2. Aufl., S. 84.

Digitized by Google

regulator verlangen kann; auf die constructiven Mängel der „Flüssigkeitsrheostate“ will ich hier nicht eingehen.

Die Quecksilbercontacte bieten sich somit für unsere Zwecke als das einzige Zufluchtsmittel und bewähren sich auch sehr gut, vorausgesetzt, dass man sie in richtiger Weise handhabt.

Die Quecksilbercontacte sind sehr zuverlässig, wenn man dafür Sorge trägt, dass das Quecksilber möglichst rein bleibt, dass die in dasselbe eintauchenden Metalltheile gut amalgamirt werden, und dass diese Theile auch stets mit dem Quecksilber in Berührung bleiben.

Die von A. Classen[1]) vorgeschlagenen Laboratoriumsrheostaten mit Quecksilbercontacten sind somit für unsere Zwecke als sehr willkommene Apparate zu betrachten, allein ihnen haften in der vorgeschlagenen Ausführung einige Uebelstände an, so vor Allem eine nur zu leicht eintretende Verunreinigung des in kleinen offenen Näpfchen befindlichen Quecksilbers und ferner das unvermeidliche Verspritzen des Quecksilbers.

Ausser der Contactfrage sind bei den zu besprechenden Rheostaten weitere Punkte zu berücksichtigen, so zunächst die Widerstände selbst.

Bei elektrochemischen Arbeiten ist der Rheostat als Widerstandsballast, nicht aber als Messinstrument zu betrachten, wodurch seine Construction sich bedeutend vereinfachen lässt. Es genügt für die in Betracht kommenden Zwecke eine nur annähernde Aichung der in den Rheostat einzusetzenden Widerstände, so dass das Kostspielige an den genauen Rheostaten, ihre Aichung, hier vom Arbeitenden selbst ohne Mühe besorgt werden kann, wenn nur der Apparat derart construirt ist, dass die Widerstände zugänglich sind und ihre Montirung keine Schwierigkeiten bietet.

Eine derartige Zugänglichkeit des Apparates bringt noch andere Vortheile mit sich: es ist nämlich jederzeit

---

[1]) Ber. 18, 1107. — „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ 2. Aufl., S. 36 f.

Digitized by Google

dem Arbeitenden möglich, beliebige Widerstände der Widerstandsscala seines Rheostaten auszuwechseln und so diesen letzteren je nach Bedarf bestimmten Zwecken anzupassen, wodurch natürlich eine bedeutende materielle Ersparniss erwächst.

Zu der in Betracht kommenden annähernden Aichung der Widerstände genügt eine einfache Längenabmessung des auf seine Leitungsfähigkeit einmal geprüften Wickelungsmaterials (am besten Nickelindraht 0,75—1,3 Mm. Durchmesser).

Handelt es sich hier und da um eine genauere Ermittelung der Grösse des eingeschalteten Widerstandsballastes, so kann dieses durch eine Spannungsmessung am Rheostaten, bei bekannter Stromstärke im betreffenden Stromkreise, mit Leichtigkeit geschehen. Dabei setze ich voraus, dass ein Ampèremeter und ein Voltmeter in keinem elektrochemischen Laboratorium fehlen darf.

Bei der Construction des Apparates, welchen ich unter dem Namen „Stempelrheostat" beschreiben will, sind alle die angedeuteten constructiv wichtigen Punkte berücksichtigt worden.

In den Figuren 1 und 2 ist der Apparat schematisch vorgeführt; in Fig. 3 ist eine Seitenansicht desselben gegeben.

In einem Hohlcylinder *A* aus Hartgummi, Holz oder einem sonstigen Nichtleiter für Elektricität bewegt sich mit passender Führung ein aus ebensolchem Material hergestellter Stempel *B*, und kann letzterer mittelst der Stellschraube *S* auf jeder beliebigen Höhe festgehalten werden.

Der Stempel *B* ist in der Längsrichtung mit zwei (oder mehr) Rinnen versehen, deren Dimensionen so bemessen sind, dass das bei herausgezogenem Stempel sich auf *mm* befindliche Niveau des Quecksilbers beim Herunterdrücken des Stempels bis auf *nn* gehoben wird.

In die Wandung des Hohlcylinders *A* ist eine Anzahl von Metallstiften s_1, s_2, s_3 etc. quecksilberdicht (konische Verschraubung!) eingefügt, deren abgerundete Enden im Inneren des Cylinders etwas vorstehen, in die Rinne des

Digitized by Google

Stempels eingreifend und letzterem hierdurch eine Führung gebend.

Bei der wirklichen Ausführung des Apparates bringt man die Stifte in mehreren Reihen, entsprechend der Anzahl der Rinnen am Stempel, um den Hohlcylinder an.

Die Metallstifte s_1, s_2, s_3 etc. sind nun paarweise durch entsprechend grosse Widerstände w_1, w_2, w_3 etc. verbunden und beträgt die Zahl solcher Widerstände bei den derart construirten Apparaten 15—20.

Die Wirkungsweise des Apparates dürfte ohne weiteres verständlich sein.

Ist der Stempel herausgezogen, so dass er nicht in das Quecksilber eintaucht, so befindet sich das Niveau dieses letzteren auf mm und es geht dann ein durch den Apparat gesandter Strom offenbar durch sämmtliche Widerstände w_1, w_2, w_3 etc. der Widerstandsscala des Rheostaten.

Ist der Stempel ganz heruntergedrückt, so befindet sich das Niveau des Quecksilbers auf nn und es geht dann der Strom durch die Quecksilbermasse des Rheostaten, also ohne Widerstand, hindurch.

Befindet sich endlich der Stempel in irgend einer intermediären Stellung, so findet der Strom im Rheostaten eine entsprechende Anzahl von Widerständen. So z. B. bei der in unserer schematischen Fig. 1 angedeuteten Hubhöhe des Stempels findet der Strom nur die Widerstände: w_2, w_3 und w_4 während der Widerstand w_1 ausgeschaltet ist. Ueber die Detailconstruction des Apparates kann ich mich sehr kurz fassen.

Die abgemessenen Widerstände werden bifilar um den Cylinder A aufgewickelt, und ihre Enden an die Zuleitungsstifte durch Verschraubung, Verkeilung oder Verlöthung mit einer leicht schmelzbaren Legirung befestigt, alles Operationen, die jeder Arbeitende selbst vornehmen kann, was aus den eingangs erwähnten Gründen von Wichtigkeit ist. (s. Fig. 3.)

Die Anordnung der Widerstandsscala eines Rheostaten hängt natürlich von der Art seiner Verwendung ab, einige Beispiele solcher Widerstandsscalen für specielle Zwecke

Digitized by Google

behalte ich mir vor, bei einer anderen Gelegenheit mitzutheilen.

Ferner wäre noch zu bemerken, dass auf dem Stempel eine Theilung angebracht wird, welche den einzelnen Stufen der Widerstandsscala correspondirt.

Die Verbindungsklemmschrauben k_1 und k_2 sind auf dem Deckel des „Stempelrheostaten" angebracht; der Mantel M kann leicht entfernt werden; beim Auswechseln der Widerstände ist es nicht einmal nothwendig, das Quecksilber aus dem Apparat zu entfernen. Durch eine Art von Stopfbüchse mit Leder- oder Gummieinlage wird der Stempel abgedichtet, wodurch einerseits das Quecksilber vor Staub und sonstigen Verunreinigungen geschützt wird, andererseits aber die am Stempel etwa hängengebliebenen Quecksilbertröpfchen abgestreift werden, so dass sie nicht nach Aussen gelangen können und schliesslich dem Ausfliessen des Quecksilbers bei einem etwaigen Umkippen des Apparates vorgebeugt wird.

Die mit dem Quecksilber in Berührung stehenden Enden der Zuleitungsstifte müssen vor der Füllung des Apparates sorgfältig amalgamirt werden.[1])

II. Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten.

Diesen Apparat construirte ich vor längerer Zeit für einige specielle Versuche über Polarisationserscheinungen auf grossen Oberflächen; ich glaube jedoch, dass der Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten auch einer allgemeinen Anwendung fähig ist, umso mehr, als in neuerer Zeit ein ähnlicher Apparat auch für elektrotechnische Zwecke vorgeschlagen wurde. So hat sich „The primary Battery Company limited" in London[2]) einen speciell zur Herstellung von Elektroden für Secundärelemente bestimmten Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten patentiren lassen.

---

[1]) Die „Stempelrheostate" werden vom phys.-mech. Institut M. Th. Edelmann in München in verschiedenen Grössen gefertigt.

[2]) D. R. P. Nr. 35802. (1886.)

Digitized by Google

Die Haupteinrichtung des von mir construirten Apparates ist aus Fig. 4, 5 und 6 zu ersehen.

Vier mit Quecksilber gefüllte eiserne Rinnen R_1, R_2, R_3 und R_4, welche von einander durch Hartgummieinlagen i, i, i isolirt sind, bilden mit den Querstangen S_1 und S_2 einen Rahmen, welcher auf das die betreffende elektrolytische Flüssigkeit enthaltende Gefäss G aufgesetzt und mittelst der Klammern k, k, k auf diesem festgehalten wird.

Die Verbindung der Querstangen S_1 und S_2 mit den beiden Rinnenpaaren $R_1 R_2$ und $R_3 R_4$ erfolgt mittelst der Gleitschienen A, A, welche in den mit den Querstangen verbundenen Schlitten B, B, B sich bewegen können, so dass der Abstand der Querstangen nach Belieben variirt und der Rahmenaufsatz auf Gefässe von verschiedensten Dimensionen angebracht werden kann; die Klammern k, k sind ebenfalls verstellbar.

Jede der Rinnen besitzt an einem Ende eine zur Aufnahme des Leitungsdrahtes dienende Klemmschraube, am anderen Ende einen Schraubenverschluss s, welcher so eingerichtet ist, dass man bei einer gewissen Stellung der Schraube das Quecksilber aus den Rinnen durch die Oeffnungen o, o, o bequem herauslassen kann.

Von den vier Rinnen entsprechen die beiden äusseren dem einen und die beiden inneren dem anderen Pol der gedachten Elektrodencombination; zur Aufnahme der Elektroden selbst dienen die Stangen E_1, E_2 deren eigenthümlich gestaltete Enden in das Quecksilber der resp. Rinnenpaare eintauchen.

Die Elektrodenstangen E_1, E_2 nun sind an beiden Enden mit hakenförmig gebogenen Federn f, f, f versehen, so dass sie sich in den betreffenden Rinnenpaaren federnd eingeklemmt befinden; eine zufällige Verschiebung derselben ist daher ausgeschlossen. (s. Fig. 7.)

Die Elektrodenstangen, sowie die übrigen Metalltheile des Apparates (mit Ausnahme der Quecksilberrinnen) fertigt man zweckmässig aus stark vernickeltem Messing, ebenso die Federn f, f, f, deren Enden jedoch amalgamirt sein müssen.

Digitized by Google

Zur Befestigung der Etektroden an den Stangen E_1, E_2 dienen specielle Klemmschrauben mit prismatischer Bohrung C (s. Fig. 8); diese Klemmschrauben gestatten es, sowohl Elektroden mit Ableitungsstreifen aus Blech, als auch solche mit Ableitungsdrähten mit den Elektrodenstangen zu verbinden.

Was den Gebrauch des Apparates anlangt, so wäre nur ein Punkt hervorzuheben: Es erscheint nämlich zweckmässig, sämmtliche dem Apparat zugehörige Elektrodenstangen stets in den resp. Rinnen zu lassen, selbst dann, wenn man nur einige von ihnen benöthigt; hierdurch bleiben die Enden der Federn gut amalgamirt und ist ein etwaiges Verspritzen des Quecksilbers, welches beim Hereinstecken und Herausnehmen der Elektrodenstangen stattfinden könnte, vermieden.

Dass die Zu-, resp. Ableitung des Stromes nur an einem Rinnenpaare (s. Fig. 4) zu erfolgen hat, ist wohl selbstverständlich; die Klemmschrauben des anderen Rinnenpaares werden für Spannungsmessungen benutzt.

Aus dem Gesagten sieht man, dass das Einhängen und Verstellen der Elektroden, bei vollkommen sicherem Contacte, mit Leichtigkeit bewerkstelligt werden kann.

Die Regulirung und Abmessung des Elektrodenabstandes lässt sich durch eine am äusseren Rande der Rinne angebrachte Theilung aufs genaueste durchführen.[1])

München, elektrochem. Laborat. an der kgl. techn. Hochschule, im April 1888.

[1]) Das phys.-mech. Institut von Böhm u. Wiedemann in München fertigt den Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten in verschiedenen Grössen an.

Digitized by Google

Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2};

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität)

Erste Abhandlung.

Isomerisation monosubstituirter Acetylene bei Erwärmung mit weingeistiger Alkalilösung.

Die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe bildet die allgemeine Darstellungsweise von mehr oder weniger ungesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Structur durch die verschiedenartige Eliminirungsweise von Elementen der Haloidwasserstoffsäure, unter Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung, und durch die Structur des betreffenden Haloidderivates bedingt wird. Die Beziehungen zwischen der Structur dieses Haloidderivates und der Eliminirungsweise von Elementen der Haloidwasserstoffsäure sind von Markownikow[1]), Saytzeff[2]) und Eltekow[3]) beobachtet worden und lassen sich im Allgemeinen folgendermassen ausdrücken: Bei Eliminirung von Elementen der Haloidwasserstoffsäure aus haloidsubstituirten Kohlenwasserstoffen wird Wasserstoff von einem mit dem Haloidkohlenstoffe benachbarten Kohlenstoffatome genommen, wobei im Falle, dass an das Kohlenstoffatom, welches das Haloid gebunden hält, mehrere hydrogenisirte Kohlenstoffatome angelagert sind, das Wasserstoffatom meistentheils von dem am wenigsten hydrogenisirten Kohlenstoff eliminirt wird; ist aber das haloidbindende Kohlenstoffatom nur mit wasser-

[1]) „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen", in russischer Sprache.

[2]) Ann. Chem. **179**, 296.

[3]) „Materialien zu der Frage über Molekularumlagerungen", in russischer Sprache.

Digitized by Google

stofffreien Kohlenstoffatomen gebunden, so werden keine Elemente der Haloidwasserstoffsäure abgeschieden, sondern es entsteht unter dem Einflusse der weingeistigen Alkalilösung ein gemischter Aether. Bei Haloidderivaten der Aethylenkohlenwasserstoffe werden beide Moleküle der Haloidwasserstoffsäure von den mit dem Haloide gebundenen Kohlenstoffatomen, im Falle ihrer Nachbarschaft, abgeschieden.

Das Gesagte enthält Alles, was bis jetzt von dieser Reaction bekannt ist. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Reaction von weingeistiger Alkalilösung auf Haloidderivate der Aethylenkohlenwasserstoffe (wahrscheinlich auch anderer, weniger gesättigter Kohlenwasserstoffreihen) sich nicht auf die Eliminirung von Elementen der Haloidwasserstoffsäure und Bildung eines Acetylenkohlenwasserstoffes beschränkt, sondern in einigen wenigen Fällen und bei gewissen speciellen Bedingungen weiter fortschreitet und isomere Umwandlungen des zu gewinnenden Acetylenkohlenwasserstoffes hervorruft.

a) Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Aethylacetylen.

Durch die Arbeiten von Bruylants[1]) und Friedel[2]) ist unzweifelhaft festgestellt, dass die Chloride der Formel:

$$R-CCl_2-CH_3$$

unter Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung monosubstituirte Acetylene nach folgender Gleichung geben:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} - 2HCl = \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

Was den speciellen Fall der Darstellung des Aethylacetylens durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf das Chlorid des Methyläthylketons betrifft, sind die diesbezüglichen Angaben Bruylants' wegen ihrer Unvollständigkeit schwer zu benutzen, wie z. B. keine Angaben über die Temperatur, bei der die Reaction vorgenommen wird,

[1]) Ber. 8, 412.
[2]) Z. Chem. 1869, 124.

Digitized by Google

zu finden sind. Infolgedessen benutzte ich die neueren Angaben von Kutscherow.[1])

Methyläthylketon vom Siedepunkte 78°—80° wurde mit Phosphorpentachlorid bearbeitet, und das gewonnene Chlorid in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistiger Kalilösung auf 170° erwärmt — eine Temperatur, die Kutscherow als die günstigste für die Bildung von Aethylacetylen angiebt. Bei der Destillation des Röhreninhaltes aus einem auf 60° erwärmten Wasserbade wurde in der Vorlage, die auf −20° abgekühlt gehalten wurde, ein Kohlenwasserstoff condensirt, welcher bei 24° siedete, mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge gab und beim Schütteln im zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelsäure (1 Thl. Wasser und 5 Thle. Säure) Krystalle von Hexamethylbenzol vom Schmelzpunkte 163,5° ausschied. Alle diese Kennzeichen deuteten darauf hin, dass in diesem Falle anstatt des Aethylacetylens Dimethylacetylen vorlag — eine vollkommen unerwartete und mit allen bekannten Bildungsreactionen der monosubstituirten Acetylene (durch Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Chloracetole) in Widerspruch stehende Thatsache.

Die nähere Untersuchung ergab, dass zur Gewinnung des Aethylacetylens die Reaction bei einer 120°—130° nicht übersteigenden Temperatur stattfinden muss, widrigenfalls das entstehende Aethylacetylen mit dem überschüssigen weingeistigen Alkali unter Bildung von Dimethylacetylen weiter reagirt, wie aus den folgenden zwei Versuchen zu ersehen ist.

1. Aethylacetylen, bei den eben angegebenen Bedingungen gewonnen und durch Ueberführung in die Kupferverbindung gereinigt, wurde mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr während 16 Stunden auf 170° erwärmt. Der aus dem Rohre abdestillirte Kohlenwasserstoff, der schon die Reactionsfähigkeit mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung verloren hatte, wurde mit Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. Wasser und 5 Thle. Säure) im

[1]) Ber. 17, 24.

Digitized by Google

zugeschmolzenen Rohre bearbeitet. Die Kohlenwasserstoffschicht löste sich rasch auf, das Rohr hatte sich stark erhitzt, der Inhalt war braun geworden und auf der Oberfläche schieden sich Krystalle ab, welche, von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit schwacher Alkalilauge und nachher mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Hexamethylbenzols, 163,5°, zeigten.

2. Aethylacetylen, durch Ueberführung in die Kupferverbindung gereinigt, wurde mit Schwefelsäure derselben Concentration, wie im vorhergehenden Fall, bearbeitet. Krystallabscheidungen konnten nicht beobachtet werden.

Diese Versuche zeigen, dass das Aethylacetylen, welches bei Bearbeitung mit Schwefelsäure kein Hexamethylbenzol giebt und mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen reagirt, durch Erwärmen mit weingeistigem Alkali in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt wird, der die Eigenschaften des Dimethylacetylens zeigt, mit Schwefelsäure Hexamethylbenzol giebt und keine Kupfer- und Silberverbindungen bildet.

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH_2 & C \\ | & = \\ C & C \\ \vdots & | \\ CH & CH_3 \end{array}$$

Auf diese Weise konnte die Thatsache der Isomerisation des Aethylacetylens als festgestellt gelten; es blieb noch übrig, den Verlauf der Reaction nach Möglichkeit aufzuklären. Da nun einerseits die zur Verfügung stehenden Thatsachen diesem Zwecke nicht genügten, und andererseits die Eigenschaften des Aethylacetylens (Siedep. 17°) und die Schwierigkeit seiner Darstellung viele experimentelle Unbequemlichkeiten boten, so wurde beschlossen, die Untersuchung auf das normale Propylacetylen zu übertragen, in der Voraussetzung, dass alle monosubstituirten Acetylene normaler Structur sich zu weingeistigem Alkali bei 170° analog dem Aethylacetylen, d. h. unter Bildung von bisubstituirten Acetylenen verhalten werden.

Digitized by Google

b) Einwirkung von weingeistiger Alkalilösung auf Propylacetylen.

Als Ausgangsmaterial zur Untersuchung diente von Kahlbaum bezogenes Methylpropylketon. Alle Präparate, die ich in Arbeit bekam, waren sehr gut und siedeten, nach vorhergehendem Trocknen mit geschmolzener Pottasche, fast ohne Rückstand bei 100° — 102°. Die Bearbeitung des Methylpropylketons, sowie auch anderer Ketone (Methyläthylketon und Pinakolin), mit Phosphorpentachlorid wurde auf folgende Weise vorgenommen, wobei sich die grösste Ausbeute an Chlorid ergab. Eine an einen Rückflusskühler angeschmolzene Retorte wurde mit einer ein wenig mehr als theoretischen Quantität Phosphorpentachlorid beschickt, das Keton langsam, tropfenweise zugegossen, die Retorte während der ganzen Dauer des Versuches mit Schneewasser abgekühlt. Bei Einhaltung dieser Bedingungen verläuft die Reaction ruhig, und die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche bei Bearbeitung aller Ketone mit Phosphorpentachlorid stattfindet und durch die Zersetzung des sich bildenden Chloracetols bedingt wird, ist mässig, was directen und grossen Einfluss auf die Ausbeute der Chloride hat. Je schwächer die Entwicklung von Chlorwasserstoff, desto grösser ist die Ausbeute, und umgekehrt; das freiwerdende Chlorwasserstoffgas reisst bei stürmischer Entwicklung einen grossen Theil des Chlorides mit sich fort, welches letztere theilweise wieder aufgefangen werden kann, indem man das Gas aus dem Kühler über Schneewasser streichen lässt. Wenn die ganze Quantität des Ketons eingegossen ist, wird die Retorte noch 3 — 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und darnach ihr Inhalt in einen Kolben mit Schnee oder Eis ausgegossen. Die Zersetzung des Phosphoroxychlorids geht bei vorsichtigem Schwenken des Kolbens ruhig vor sich. Nach einiger Zeit sammelt sich an der Oberfläche eine Oelschicht, die von der sauren Flüssigkeit durch ein nasses Filter getrennt, 3 — 4 Mal mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wird. Das auf diese Weise bereitete

Digitized by Google

Chlorür des Methylpropylketons siedete gewöhnlich zwischen 80° und 130°. Die Ausbeute beträgt im besten Falle 100 Grm. Chlorür aus 100 Grm. Keton.

Zur Darstellung des Propylacetylens folgte ich den Angaben Friedel's.[1]) Das Chlorür wurde 10—12 Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali auf 120° erwärmt, danach der Röhreninhalt in einen Kolben mit Schneewasser gegossen, und die aufschwimmende Oelschicht mit Thermometer über einer kleinen Flamme bis 70° abdestillirt. Das mit Wasser gewaschene Destillat wurde mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bearbeitet, die Kupferverbindung zuerst mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, dann mit wässrigem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und mit schwacher Salzsäure zersetzt. Das auf diese Weise dargestellte Propylacetylen siedete bei 48°—50° und wurde in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali 24 Stunden auf 170° erwärmt; der isolirte Kohlenwasserstoff erwies sich mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen als reactionsunfähig und siedete, sorgfältig mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, bei 55,5°—56°.

Letzterer Versuch zeigt, dass Propylacetylen bei Erwärmung mit weingeistigem Alkali auf 170° sich ebenso wie Aethylacetylen isomerisirt, und sich dabei in Methyläthylacetylen umwandelt. Derselbe Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkte 55,5°—56° entsteht auch an Stelle von Propylacetylen bei directer Einwirkung von weingeistigem Alkali bei 170° auf das Chlorür des Methylpropylketons.

Eine Dampfdichtebestimmung des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkte 55,5°—56° im Apparat von V. Meyer gab folgende Resultate:

Substanz	0,0645 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	23,6 Ccm.
Temperatur des Wasserbades	18°.
Barometerhöhe	737,4 Mm.
Wasserdampfspannung bei 18°	15,357 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	14°.

Gefundene Dampfdichte 34,12; die Formel C_5H_8 verlangt 34.

[1]) Z. Chem. 1869, S. 124.

Digitized by Google

Zur Bestimmung der Structur des Kohlenwasserstoffs wurde seine Oxydation mit Chromsäuregemisch im zugeschmolzenen Rohr bei 110° vorgenommen. Nach 48stündigem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet, die Oxydationsprodukte abdestillirt, das saure Destillat in zwei Hälften getheilt, die eine Hälfte mit Soda gesättigt, mit der anderen Hälfte vermischt und zur Trockne abdestillirt. Die fractionirte Fällung des Destillats mit Silbercarbonat und die Untersuchung der Silbersalze gab folgende Resultate:

Erste Fällung. Substanz . . . . 0,202 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . . 0,1225 Grm. oder 60,64 %.
Zweite Fällung. Substanz . . . 0,207 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . . 0,1265 Grm. oder 61,11 %.
Berechnet für propionsaures Silber 59,66 %.

Der Trockenrückstand des Natriumsalzes wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Die fractionirte Fällung des Destillats mit Silbercarbonat und die Untersuchung der Niederschläge ergab:

Erste Fällung. Silbersalz . . . . 0,294 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . . 0,1865 Grm. oder 63,40 %.
Zweite Fällung. Silbersalz . . . 0,3585 Grm.
Gewonnen metallisches Silber . . 0,2265 Grm. oder 63,17 %.
Die Formel des essigsauren Silbers
verlangt . . . . . 64,67 % Silber.

Die angeführten Zahlen zeigen deutlich genug, dass als Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkte 55,5°—56° Essigsäure und Propionsäure auftreten.

Die Bearbeitung des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure (1 Thl. Säure und 5 Thle. Wasser) im zugeschmolzenen Rohre gab als Produkt Methylpropylketon, welches bei 101°—104° siedete und mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einem charakteristischen Krystallbrei erstarrte.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs und sein Verhalten zu Schwefelsäure, im Zusammenhange mit seiner Unfähigkeit Metallderivate zu bilden, veranlassen, demselben die Formel des Methyläthylacetylens:

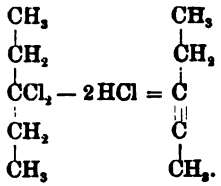
$$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - CH_3$$

zu geben.

Zu Gunsten dieser Formel spricht auch die Uebereinstimmung der Siedepunkte dieses Kohlenwasserstoffs mit

Digitized by Google

einem anderen, welchen ich aus den Produkten der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylketon isolirt hatte:



Auf diese Weise kann der Charakter der Endprodukte der Reaction von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene und Chloracetole bei 170° als festgestellt angenommen werden.

Irgend welche Zwischenprodukte zu isoliren, welche die Möglichkeit geben könnten, den Vorgang der Umwandlung, von der die Rede ist, in seinem ganzen Umfange kennen zu lernen, ist nicht gelungen. Als Resultat aller in dieser Richtung vorgenommenen Versuche stellte sich nur heraus, dass die Isomerisation der monosubstituirten Acetylene nicht nur mit alkoholischer Kalilösung vor sich geht, sondern auch mit alkoholischem Natron und Natriumalkoholat, wobei die Concentration der Alkalilösung oder des Alkoholats keine wichtige Rolle spielt und nur auf die Schnelligkeit der Umwandlung von Einfluss ist. Wenn die Reaction mit reinem Kohlenwasserstoff vorgenommen wird, so treten als Endprodukte nur der isomerisirte Kohlenwasserstoff und das gewonnene weingeistige Alkali auf; bei Chloracetol findet sich noch eine gewisse Menge des unzersetzten Chlorürs nach der Reaction vor. Diese Thatsachen ermöglichen, eine Analogie zwischen der besprochenen Reaction und den sogenannten „katalytischen" Reactionen aufzustellen. Die Wirkung des weingeistigen Alkali ist hier gleich derjenigen der Schwefelsäure bei der Aetherificirung oder der des Stickoxyds bei der Bildung von Schwefelsäure. Der Unterschied ist nur der, dass in den beiden letzten Fällen unter Einwirkung des Katalysators complicirtere Moleküle sich bilden, während in unserem Falle der Katalysator — weingeistiges Alkali — eine isomere Umwandlung hervorruft.

Digitized by Google

Was die Temperatur betrifft, bei der eine Isomerisation möglich ist, so liegt für Propylacetylen ihr Minimum zwischen 130°—140°; bei niedrigeren Temperaturen muss die Isomerisation, wenn sie überhaupt stattfinden sollte, äusserst langsam vor sich gehen; mit Steigerung der Temperatur wird sie beschleunigt.

Da genaue Angaben zur Erklärung der Reaction nicht zu haben sind, so ist man genöthigt, ein Schema zu Hülfe zu nehmen. Angesichts der Fähigkeit monosubstituirter Acetylene, mit Alkalimetallen und Salzverbindungen einiger anderen Metalle zu reagiren, konnte man annehmen, dass dieselben unter gewissen Bedingungen auch mit Kaliumalkoholat, dessen Existenz in alkoholischer Kalilösung anzunehmen ist, in Verbindung treten können. Ein Molekül Alkoholat bei 170° bindend, bildet monosubstituirtes Acetylen eine Kalium enthaltende Verbindung, welche mit dem überschüssig vorhandenen Alkohol unter Rückbildung von Alkoholat und Bildung eines unbeständigen tertiären ungesättigten gemischten Aethers reagirt; letzterer zersetzt sich in Alkohol und einen vom ursprünglichen verschiedenen Kohlenwasserstoff. Die Reaction des Aethylacetylens und anderer complicirterer monosubstituirter Acetylene mit primären Radicalen verläuft in zwei Phasen. Der in der ersten Phase entstehende Kohlenwasserstoff vom Typus des Allens bindet nochmals ein Molekül Alkoholat, und es folgt eine nochmalige weitere Umwandlung der entstehenden Verbindung.

Die totale Umwandlung des Aethylacetylens zum Beispiel würde sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

1. $$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\C\\\|\\CH\end{matrix} + KOC_2H_5 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\COC_2H_5\\|\\CHK\end{matrix}; \quad \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2\\|\\COC_2H_5\\|\\CHK\end{matrix} + HOC_2H_5 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\|\\C\\\|\\CH_2\end{matrix} + KOC_2H_5 + HOC_2H_5.$$

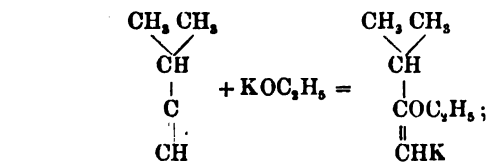
2. $$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\|\\C\\\|\\CH_2\end{matrix} + KOC_2H_5 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\\|\\COC_2H_5\\|\\CH_2K\end{matrix}; \quad \begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\|\\COC_2H_5\\|\\CH_2K\end{matrix} + HOC_2H_5 = \begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|\\C\\|\\CH_3\end{matrix} + KOC_2H_5 + HOC_2H_5.$$

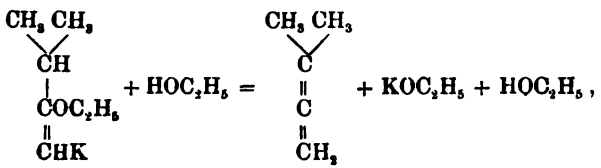
Digitized by Google

Dass die Umwandlung nicht in der ersten Phase stehen bleibt, folgt aus der Untersuchung der Eigenschaften der Endprodukte der Reaction.

Um das Schema zu controlliren und ihm eine factische Grundlage zu geben, war man auf die Untersuchung solcher monosubstituirter Acetylene angewiesen, in denen das substituirende Radical nicht ein primäres ist, wie in den beiden untersuchten Fällen, sondern ein secundäres oder tertiäres, weshalb der Untersuchung in dieser Richtung Isopropylacetylen und Hexoylen (aus Pinakolin) unterworfen wurden.

Wenn das Schema dem Thatbestande entsprechen sollte, so war zu erwarten, dass bei dem Isopropylacetylen die Umwandlung unter dem Einfluss von weingeistigem Alkali sich auf die erste Phase beschränken würde:





d. h. als Endprodukt der Umwandlung müsste Dimethylallen auftreten. In der zweiten Phase müsste sich ausser Dimethylallen ein Kohlenwasserstoff mit geschlossener Atomverkettung bilden — ein sehr wenig wahrscheinlicher Fall.

Auf Hexoylen aus Pinakolin, in welchem ein tertiäres Radical enthalten ist, muss auf Grund derselben Folgerungen weingeistiges Alkali ganz ohne Wirkung sein.

c) Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Isopropylacetylen.

Isopropylacetylen wurde durch Einwirkung von trocknem Aetzkali auf Amylenbromid (aus dem Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten) im zugeschmolzenen Rohre bei 100°

Digitized by Google

dargestellt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff, sorgfältig gereinigt, siedete vollständig bei 28°—29° und gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen charakteristische Niederschläge; er wurde mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohre während sechs Stunden auf 150° erhitzt. Die Temperatur von 170° konnte man hier nicht anwenden, weil das zu erwartende Produkt, das Dimethylallen, sich unter diesen Bedingungen stark polymerisirt, wie durch vorläufige Versuche erwiesen wurde. Der nach dem Erhitzen aus dem Rohre abdestillirte Kohlenwasserstoff reagirte nicht mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat und bestand aus einer bei 40° siedenden Fraction und höher siedenden Condensationsprodukten.

Eine Dampfdichtebestimmung der bei 40° siedenden Fraction, nach V. Meyer's Verfahren, gab folgende Resultate:

Substanz	0,0718 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	26 Ccm.
Temperatur des Wasserbades	20°.
Barometerhöhe	751,3 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	18,5°.
Wasserdampfspannung bei 20°	17,4 Mm.

Gefundene Dichte = 34,2; die Formel C_5H_8 verlangt 34.

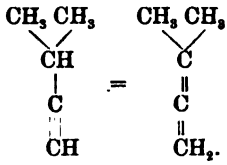
Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht ein weisses Pulver einer natriumorganischen Verbindung, aus welcher Wasser oder Alkohol Isopropylacetylen frei macht, welches leicht Metallderivate bildet und bei Erwärmen mit Sublimatlösung Methylisopropylketon giebt.

Nach dem Vorhergehenden muss dieser bei 40° siedende Kohlenwasserstoff zur Classe der Allenkohlenwasserstoffe gehören: er musste nämlich das Dimethylallen sein. Da nun das letztere an und für sich auch so ziemlich ununtersucht ist, so wurde es zum Vergleich mit dem isomerisirten Isopropylacetylen aus Trimethyläthylenbromid dargestellt. Das erste Molekül Bromwasserstoff wurde mit weingeistiger Kalilösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben

Digitized by Google

entzogen, das zweite Molekül im zugeschmolzenen Rohre bei 160°. Das so dargestellte Dimethylallen erwies sich nach seinem Siedepunkte (39°—40°) und seinem Verhalten zu metallischem Natrium als identisch mit dem isomerisirten Isopropylacetylen.

Auf Grund dessen muss man zugestehen, dass das Isopropylacetylen beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali sich in Dimethylallen isomerisirt, und die oben gemachte Voraussetzung dadurch bestätigt wird:



d) Wirkung von weingeistigem Alkali auf Hexoylen aus Pinakolin.

Pinakolin, nach Fittig[1]) aus Pinakon dargestellt, bei 104°—106° siedend, wurde mit Phosphorpentachlorid auf dieselbe Art, wie auch andere Ketone, bearbeitet. Bei Abscheidung der Produkte vom Phosphoroxychlorid im Kolben mit Schneewasser sammelten sich an der Oberfläche Krystalle des Dichlorids, welche aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestillirt und zwischen Fliesspapier getrocknet wurden. Ein Theil davon wurde mehrere Male zwischen Uhrgläsern sublimirt; die reinen sublimirten Krystalle stellten schöne, schneeartige Sterngruppen vor, waren schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verflüchtigten sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr schmolzen die Krystalle bei 151° und wurden bei 150,5° wieder fest.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

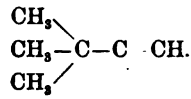
0,1289 Grm. Substanz gaben 0,237 Grm. AgCl, gleich 0,0587 Grm. oder 45,53% Cl; die Formel $C_6H_{12}Cl_2$ verlangt 45,8%.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes wurde das

[1]) Ann. Chem. 114, 56.

Digitized by Google

Chlorür mit weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden auf 140° erhitzt. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff reagirte mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen und war folglich ein monosubstituirtes Acetylen. Aus der Structur des Pinakolins abgeleitet, ist die Formel des Kohlenwasserstoffes:



Der gereinigte Kohlenwasserstoff siedete bei 39° und stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem an Trimethyläthylen erinnerndem Geruch vor.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab folgende Resultate:

Substanz	0,078 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	23,4 Ccm.
Barometerhöhe	762,5 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule des Barometers	19,5°.
Temperatur des Wasserbades	21,5°.
Wasserdampfspannung	18,5 Mm.

Gefundene Dampfdichte 40,75, berechnet für C_8H_{10}: 41.

Nach dem oben angegebenen Schema zu urtheilen, muss dieses Hexoylen bei Bearbeitung mit weingeistigem Alkali unverändert bleiben oder andernfalls einen Kohlenwasserstoff mit geschlossener Kohlenstoffbindung bilden. Das Hexoylen wurde also in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali während 8 Stunden auf 170° erhitzt; nach dieser Zeit abgeschieden, zeigte es sich unverändert: es siedete bei 38° —39° und reagirte mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen. Um die Unfähigkeit dieses Hexoylens, mit weingeistigem Alkali zu reagiren, endgültig festzustellen, wurde der Kohlenwasserstoff nochmals mit weingeistigem Alkali in ein Rohr eingeschmolzen und 16 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Produkte abgeschieden, hatte er die Fähigkeit, Metallderivate zu bilden, behalten. Die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs konnte im letzteren Falle wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

Digitized by Google

Auf diese Weise stimmen auch im eben besprochenen Falle die Thatsachen mit den aus dem Schema abgeleiteten Folgerungen überein; es ist deshalb mit genügender Genauigkeit anzunehmen, dass das Schema den wirklichen Verlauf der untersuchten Reactionen vorstellt.

Schliesslich kann man auf Grund alles Gesagten die Folgerungen machen, dass

1. die Fähigkeit monosubstituirter Acetylene, sich unter Wirkung von weingeistigem Alkali zu isomerisiren, von ihrer Structur abhängt; monosubstituirte Acetylene, die an Stelle von einem Wasserstoffatom des Acetylens ein primäres Radical enthalten, geben bisubstituirte Acetylene; solche mit einem secundären Radical, wie das Isopropylacetylen, bilden unsymmetrisch bisubstituirte Allene, und endlich Acetylene mit einem tertiären Radical bleiben beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali unverändert.

2. Bei der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Chloracetole der Formel $R-CX_2-CH_3$, Aethylidenchlorderivate und Haloidderivate monosubstituirter Aethylene kann man nach Belieben, je nach der Temperatur der Reaction, entweder monosubstituirte Acetylene — bei 120°—130° — oder, bei höheren Temperaturen, die entsprechenden Isomerisationsprodukte erhalten. Im letzteren Falle hängt die Temperatur der Isomerisation augenscheinlich vom Molekulargewicht des monosubstituirten Acetylens, des normalen Reactionsproduktes ab, wie z. B. Capryliden[1]) mit Leichtigkeit bei 150° erhalten wird, während Aethylacetylen und Propylacetylen sich bei dieser Temperatur schon stark isomerisiren.

Die Arbeit ist im Laboratorium des verstorbenen Prof. A. M. Butlerow ausgeführt worden.

[1]) A. Béhal, Bull. [n. ser.] 47, 33.

Digitized by Google

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls;

von

E. von Meyer.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche weisen zwar noch manche Lücke auf, namentlich sind sie noch nicht auf Cyanide tertiärer Alkyle und auf Dicyanide, deren Verhalten gegen Natrium untersucht werden sollte, ausgedehnt worden; jedoch haben dieselben das eine allgemein wichtige Ergebniss geliefert, dass nur die Cyanide primärer Alkyle, also solcher, welche aus dem Aethyl: $CH_2 . CH_3$ durch Substitution von Wasserstoffatomen des Methyls mittelst anderer Alkyle hervorgehen, durch die Wirkung des Natriums in Basen von der Art des Kyanäthins[1]), resp. Kyanmethins[2]) umgewandelt werden. — Die Versuche mit Cyanisobutyl und mit Cyanisoamyl (s. u.) hat Herr Dr. Troeger auf meine Veranlassung ausgeführt.

Verhalten des Cyanpropyls und des Cyanisopropyls gegen Natrium.

Das Cyanpropyl: $(CH_2 . CH_3) . CH_2CN$ zeigt gegen Natrium, als wirklich homologe Verbindung des Cyanäthyls, ein Verhalten, welches dem des letzteren in allen Einzelnheiten gleicht. Die relativen Mengen von Natrium und Cyanid, welche mit einander in Wechselwirkung treten, der Antheil des Natriums, welcher in Cyannatrium übergeht, die Ausbeute an Kyanpropin, sowie das chemische Verhalten des letzteren: alle diese Verhältnisse erinnern lebhaft an die bei der Einwirkung von Cyanäthyl auf Natrium beobachteten und an die Eigenschaften des Kyanäthins.

[1]) Vergl. meine Untersuchungen, dies. Journ. [2] **22**, 261; **26**, 337.
[2]) Das. [2] **27**, 152.

Digitized by Google

Ganz anders gestaltet sich die Wechselwirkung von Cyanisopropyl: $CH.(CH_3)_2.CN$ und Natrium, welche sich unter Bildung verschiedener, schwierig zu fassender Verbindungen umsetzen, ohne dass die Entstehung eines dem Kyanpropin isomeren Kyanisopropins nachzuweisen war. Der andersartige Verlauf dieser Reaction gegenüber der zwischen primären Cyaniden und Natrium tritt auch darin hervor, dass das Verhältniss der reagirenden Körper und die relative Menge des gebildeten Cyannatriums andere sind, als bei Anwendung primärer Cyanide.

I. Cyanpropyl und Natrium. Kyanpropin.

Das Verfahren, beide Agentien auf einander wirken zu lassen, war dem für die Gewinnung des Kyanäthins erprobten[1]) fast gleich. Man brachte zu 8 Grm. Natrium, welche sich in einer mit Rückflusskühler verbundenen und durch eine etwa 20 Cm. hohe Quecksilbersäule abgeschlossenen Retorte befanden, 77 Grm. Cyanpropyl. Die nach einiger Zeit beginnende lebhafte Reaction musste zuletzt durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Das dabei entweichende Gas, wesentlich ein Kohlenwasserstoff, dem etwas Ammoniak beigemengt war, erwies sich als nicht absorbirbar durch Brom und war ohne Zweifel Propan. Nachdem alles Natrium verschwunden, destillirte man das überschüssige Cyanpropyl ab, wobei 23 Grm. erhalten wurden; in Reaction waren demnach 54 Grm. Cyanid auf 8 Grm. Natrium (6,8 : 1) getreten. Der halbfeste Rückstand, mit Wasser behandelt, löste sich z. Thl. mit stark alkalischer Reaction auf[2]); die ungelöste gelbliche Masse wurde

[1]) A. a. O. 22, 262.

[2]) In einem Theil der gesammten alkalischen Lösung wurde die Menge des Cyans bestimmt, wobei sich ergab, dass genau $^1/_3$ des überhaupt angewandten Natriums in Cyannatrium übergegangen war:

Von 600 Ccm. Lösung verwendet: 25 Ccm., welche 0,6328 Grm. AgCN lieferten entsprechend 0,1086 Grm. Na. Auf die Gesammtmenge Lösung berechnet = 2,606 Grm. Na ($^1/_3$. 8 Grm. = 2,66 Grm.)

Digitized by Google

auf Thontellern abgesaugt (Gewicht des Rohprodukts 33 Grm.) und lieferte am besten durch Umkrystallisiren aus Aether das reine Kyanpropin: $C_{12}H_{21}N_3$.

Dasselbe scheidet sich beim Abkühlen der warmen ätherischen Lösung in weissen zugespitzten Prismen ab, welche bei 115° schmelzen, aber schon unter siedendem Wasser sich verflüssigen. Eine Stickstoffbestimmung desselben wurde als genügend zur Feststellung der Zusammensetzung der Base erachtet.

0,1683 Grm. gaben 29,8 Ccm. N bei 18° und 758 Mm. Druck = 0,03433 Grm. N = 20,4 %, berechnet 20,3 %.

Das Kyanpropin wird von Wasser nur spärlich gelöst, ertheilt diesem aber deutlich alkalische Reaction: 1 Thl. Base erfordert 1572 Thle. Wasser von 23° (1 Thl. Kyanäthin 1380 Thle. bei 17°).

Wird ihre salzsaure Lösung mit Platinchlorid eingedunstet, so scheidet sich ein Doppelsalz, in der Wärme ölig, ab, welches erkaltet schöne rothgelbe Prismen bildet; es schmilzt bei 97° und hat die erwartete Zusammensetzung: $(C_{12}H_{21}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$.

0,3117 Grm. hinterliessen 0,0735 Grm. Pt = 23,6 %, berechn. 23,7 %.

Die Umwandlung des Kyanpropins in die zugehörige „Oxybase" gelingt ebenso, wie die des Kyanäthins[1]), am glattesten durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° (im Rohr). Das nach dem Eindampfen in Wasser gelöste Produkt liefert, mit Natronlauge neutralisirt, einen Brei feiner Nadeln, welche, aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist umkrystallisirt, schönen Seidenglanz zeigen. Ihre erwartete Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}N_2O$ wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt:

0,2421 Grm. gaben 29,4 Ccm. N bei 23° und 756 Mm. Druck = 0,0329 Grm. N = 13,6 %, berechnet 13,53 %.

Die neue Base, aus Kyanpropin durch Austausch von $(NH_2)'$ gegen $(OH)'$ entstanden, schmilzt bei 97,5° und ist das vollkommene Analogon der aus Kyanäthin hervor-

[1]) Vergl. a. a. O. 22, 267.

Digitized by Google

gehenden ($C_9H_{14}N_2O$). In kaltem Wasser ist sie jedoch erheblich schwerer löslich, als die letztere (1 Thl. derselben erfordert 1497 Thle. Wasser von 23°; 1 Thl. $C_9H_{14}N_2O$ 133 Thle. bei 25°). Gleich dieser löst sie sich in Alkalien und tauscht 1 At. Wasserstoff gegen Silber aus. Durch Neutralisiren ihrer mit Silbernitrat versetzten salpetersauren Lösung mit Ammoniak erhält man die amorphe Silberverbindung: $C_{12}H_{19}AgN_2O$.

0,3043 Grm. derselben hinterliessen 0,104 Grm. Silber = 34,2%, berechnet 34,28%.

Auch hinsichtlich seines Verhaltens zu Brom (in saurer Lösung) entspricht das Kyanpropin dem Kyanäthin. Man erhält durch Eindunsten der sauren Lösung das schön krystallisirende Bromwasserstoff-Salz des Bromkyanpropins, aus welchem das letztere mittelst Ammoniak frei gemacht wird; es bildet Nadeln von 80° Schmelzpunkt. Neben demselben entsteht in geringer Menge ein bromhaltiges Oel, welches sich gegen Ammoniak ähnlich verhält, wie das aus Kyanäthin gewonnene Produkt[1]); analog diesem, welches dadurch z. Thl. in Dimethylbernsteinsäureamid umgewandelt wird, liefert jenes nämlich ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Amid (kugliche Aggregate), welches ohne Zweifel das der „symmetrischen" Diäthylbernsteinsäure ist. Der geringen Menge wegen wurde dieses nicht untersucht, sondern durch Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure zerlegt, die aus letzterer in schönen Prismen abgeschiedene Säure mit Aether extrahirt und in ihr Silbersalz übergeführt.

0,0926 Grm. desselben hinterliessen 0,0512 Grm. Ag = 55,3%, berechnet für $C_2H_2(C_2H_5)_2(COOAg)_2$ 55,67%.

Das Blei- und das Kupfer-Salz der Säure sind denen der Dimethylbernsteinsäure sehr ähnlich. Die Diäthylbernsteinsäure selbst schmilzt unregelmässig bei etwa 190° nach dem Erstarren niedriger (in Folge partieller Anhydridbildung).

---

[1]) A. a. O. 26, 355 ff.

Digitized by Google

Auf eine nähere Untersuchung derselben, sowie des Bromkyanpropins wurde verzichtet, da es nur darauf ankam, die durchgreifende Analogie des Kyanäthins und Kyanpropins nachzuweisen, was durch obige Thatsachen zur Genüge geschehen ist.

II. Isopropylcyanid und Natrium.

Der Verlauf, welchen die Wechselwirkung dieser beiden Agentien unter den bekannten Bedingungen (vergl. S. 397) nimmt, ist bei oberflächlicher Betrachtung dem ähnlich, welchen man bei der Reaction zwischen Propylcyanid und Natrium beobachtet. Unter lebhaftester Entwicklung eines Gases (wahrscheinlich Propan) wird die Masse schleimig, färbt sich aber allmählich ziegelroth.

Bei Anwendung von 5,3 Grm. Natrium und 46 Grm. Cyanisopropyl wurden nach beendeter Reaction durch Abdestilliren 28,5 Grm. Cyanid wieder gewonnen; die Menge des zur Action gelangten Cyanids verhielt sich also zum Natrium, wie 5,2 : 1 (für Cyanpropyl war diese Relation 6,8 : 1). Der Antheil des Natriums, welcher dabei in Cyannatrium umgewandelt war, betrug genau $^2/_5$ der Gesammtmenge, nicht $^1/_3$, wie bei primären Cyaniden.

Der nach dem Abdestilliren des Cyanisopropyls bleibende halbfeste Rückstand wurde mit Wasser behandelt, wobei sich Ammoniak entwickelte; die stark alkalische Lösung enthielt ausser Cyannatrium wesentlich Natron und isobuttersaures Natron, dessen Entstehung auf die Zersetzung von Natriumisopropylcyanid zurückzuführen ist. Das von Wasser Ungelöste war ein Oel von widrigem Geruch, welches nach längerem Stehen in der Kälte Krystalle in geringer Menge absetzte. Das Flüssigbleibende erwies sich als ein Gemenge verschiedenartiger Körper, über deren Zusammensetzung und Verhalten wiederholte Versuche nur unvollkommenen Aufschluss gebracht haben.

Untersuchung der Krystalle. — Dieselben wurden durch Waschen mit Aether und durch Abpressen von anhaftendem Oele befreit. Aus Benzol, worin sie schwer

Digitized by Google

löslich sind, scheiden sie sich in zarten, zusammengehäuften Nadeln ab, welche gegen 241°, jedoch nicht regelmässig, schmelzen. Aus der Analyse dieses Körpers, namentlich aus der seines gut krystallisirenden Platinchlorid-Doppelsalzes leitet sich die complicirte Zusammensetzung: $C_{19}H_{34}N_6$ ab.

Das letztere wird aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schön ausgebildeten, gelben, dünnen Prismen abgeschieden; ist in Wasser wenig löslich. Dasselbe enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser und hält davon noch bei 170° 1 Mol. zurück.

Zur Analyse wurde das im Exsiccator getrocknete Salz verwandt:

I. 0,2228 Grm. verloren bei 170° 0,0079 Grm. H_2O = 3,5 % und hinterliessen, geglüht, 0,0539 Grm. Pt = 24,2 %.

II. 0,2614 Grm. verloren bei 160° 0,0084 Grm. H_2O = 3,2 % und gaben 0,0636 Grm. Pt = 24,33 %.

III. 0,3355 Grm. hinterliessen 0,081 Grm. Pt = 24,15 %.

IV. 0,1915 Grm. gaben, verbrannt, 0,20 Grm. CO_2 und 0,0908 Grm. H_2O.

V. 0,2453 Grm. lieferten 23 Ccm. N bei 21° und 755 Mm. Druck = 0,02601 Grm. N = 10,6 %

	Berechnet auf $C_{19}H_{34}N_6 . 2HCl . PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
Pt	24,33	24,2	24,33	24,15	—	—
C	28,46	—	—	—	28,48	—
H	5,1	—	—	—	5,2	—
N	10,5	—	—	—	—	10,6
$1^1/_2$ Mol. H_2O	3,0	3,5	3,2	—	—	—

Die Analyse der Base selbst gab ein weniger befriedigendes Resultat; die mangelhafte Uebereinstimmung des für Kohlenstoff gefundenen Werthes ist wohl auf einen Fehler zurückzuführen.

	Berechnet für $C_{19}H_{34}N_6$:	Gefunden:
C	65,92	66,9
H	9,83	10,2
N	24,25	24,1

Digitized by Google

Ueber die Constitution dieser Base und ihre Beziehung zu dem Isopropylcyanid lässt sich bislang nichts Sicheres aussprechen; auffallend ist ihr reicher Gehalt an Stickstoff.

Untersuchung des Oeles. — Das oben (S. 400) erwähnte Oel lieferte, für sich destillirt, ziemlich viel Cyanisopropyl, welches zugleich mit Wasser von 87° an überging. Seine Entstehung erklärt sich aus dem Vorhandensein von Natriumisopropylcyanid, welches durch die Einwirkung des Wassers in Natron und jenes Cyanid zerlegt wird (vergl. S. 400). Von 115° an stieg das Thermometer rasch; als die Flüssigkeit auf 160° erhitzt war, wurde die Destillation nicht fortgesetzt, da zahlreiche Versuche, durch Fractioniren einzelne Produkte abzuscheiden, zu keinerlei brauchbaren Resultaten geführt hatten.

Die Wahrnehmung, dass von dem Oel nur ein Theil durch Erwärmen mit Säuren unverändert in Lösung gehe, leitete zu folgendem Verfahren. Das auf 160° erhitzt gewesene Oel wurde in mässig concentrirte Schwefelsäure eingetragen und damit einige Zeit auf etwa 60° erwärmt; auf der Lösung schied sich ein eigenthümlich riechendes Liquidum ab, welches mit Aether aufgenommen wurde (Oel a, s. u.). Die saure Flüssigkeit enthielt ausser dem Salz einer Base (b) und viel Ammoniak Isobuttersäure, welche durch Abdestilliren und Umwandlung in ihr Silbersalz nachgewiesen wurde.

0,3848 Grm. des letzteren gaben 0,2133 Grm. Ag = 55,4 %.

0,2038 Grm. hinterliessen 0,1126 Grm. Ag = 55,2 %. Das isobuttersaure Silber enthält 55,38 %.

In dem Produkt der Wechselwirkung von Natrium und Isopropylcyanid ist demnach ein Körper enthalten, welcher durch Säuren leicht in Ammoniak und Isobuttersäure übergeht, und zwar findet sich derselbe namentlich in der Fraction 220°—250°, welche mit Schwefelsäure diese Produkte lieferte.

Das oben erwähnte Oel (a) erwies sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei der fractionirten Destillation

Digitized by Google

als Gemenge; die Siedeantheile von 190°—200° und 210°—220° waren am reichlichsten. Das Verhalten dieser Fractionen zu Säuren und Alkalien zeigte deren nahe Beziehung zu Isobuttersäure, insofern sie sich grösstentheils in diese und in Ammoniak, als Endprodukte, spalten liessen.

Ein Zwischenprodukt, welches geeignet ist, einige Aufklärung zu bringen, wurde gewonnen durch Behandeln der Fraction 200° — 210° mit conc. Salzsäure. Verdünnt man die zuvor schwach erwärmte Lösung nach kurzer Zeit und lässt die von etwas ungelöstem Oel filtrirte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich lange, weisse Nadeln oder gestreifte Prismen ab, welche, aus Aether umkrystallisirt, bei 173° schmelzen. In Wasser löst sich dieser Körper schwierig, mit neutraler Reation, in conc. Salzsäure, sowie in Kalilauge merklich leichter, als in Wasser. Nach seinem Schmelzpunkt, der Eigenthümlichkeit, schon bei 100° in leichten, wolligen Gebilden zu sublimiren, insbesondere nach seiner Zerlegung in Ammoniak und Isobuttersäure[1]) durch Kalilauge ist der Körper das von A. W. Hofmann beschriebene Di-isobutyramid[2]): $(C_3H_7CO)_2NH$.

Die Analyse der bei 80° getrockneten Substanz hat allerdings Zahlen gegeben, welche auf einen geringen Gehalt fest gebundenen Wassers hinweisen; sie stimmen auf eine Verbindung von 4 Mol. Di-isobutyramid und 1 Mol. Wasser.

I. 0,2088 Grm. gaben 0,4572 Grm. CO_2 und 0,1785 Grm. H_2O.
II. 0,2076 Grm. gaben 16,2 Ccm. N bei 23° und 760 Mm. Druck.

	Berechnet auf: $(C_8H_{15}NO_2)_4 . H_2O$	Gefunden: I.	II.
C	59,6	59,7	—
H	9,3	9,48	—
N	8,7	—	8,8

[1]) Eine Probe des Amids wurde mit Kalilauge gekocht, wobei reichlich Ammoniak entwich. Die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung lieferte ein saures Destillat, aus welchem das Silbersalz der Isobuttersäure gewonnen wurde: 0,1118 Grm. desselben hinterliessen 0,0618 Grm. Ag = 55,3 %, berechnet 55,38 %.

[2]) Ber. 15, 981.

Digitized by Google

Demselben Körper begegnet man als einem Produkt der Oxydation einer gleich zu beschreibenden Base (s. u.).

Untersuchung der Base (b) (S. 402). — Die oben erwähnte schwefelsaure Lösung liess auf Zusatz überschüssiger Kalilauge ein unangenehm riechendes, zähes Oel ausfallen, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Beim Fractioniren erhielt man als Hauptprodukt einen zwischen 238° und 242° siedenden Antheil, aus welchem sich beim Abkühlen Krystalle[1]) abschieden. Oberhalb 250° ging unter gleichmässigem Steigen der Temperatur bis auf 300° ein zähes Oel über.

Eine gut charakterisirte Verbindung liess sich jedoch aus dem öligen Gemisch (b) dadurch gewinnen, dass dieses zunächst mit conc. Salzsäure einige Zeit lang auf 190° (im Rohr) erhitzt wurde. Dabei entstand reichlich Chlorammonium; die eingedampfte Lösung wurde, mit Alkali übersättigt, im starken Dampfstrom destillirt. Die damit übergehende krystallinische Base war nach dem Abpressen und dem Waschen mit Petroleumäther, sodann Umkrystallisiren aus Aether rein; sie hat die Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}N_2$.

I. 0,21 Grm. derselben (bei 80° getrocknet) gaben 0,5682 Grm. CO_2 und 0,215 Grm. H_2O.

II. 0,1546 Grm. lieferten 19,9 Ccm. N bei 19° u. 754 Mm. Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{12}H_{22}N_2$	I.	II.
C	74,2	73,8	—
H	11,35	11,38	—
N	14,45	—	14,7

Diese Base schmilzt bei 136°—137°, beginnt aber schon bei 100° langsam zu sublimiren (in Prismen); sie bildet seideglänzende Nadeln, löst sich ziemlich schwer in Wasser (mit deutlich alkalischer Reaction), leicht in Alkohol und Aether.

Die obige Zusammensetzung derselben wurde noch

[1]) Dieselben schmolzen sehr niedrig; es gelang nicht, sie völlig rein zu erhalten. Die bei ihrer Analyse gefundenen Zahlen (C = 70,6, H = 12,7, N = 17,0) ergeben zwar als Summe annähernd 100, führen aber zu keiner brauchbaren Formel.

Digitized by Google

durch die Analyse ihrer Doppelsalze mit Platinchlorid und salpetersaurem Silber erhärtet. Das erstere:

$$(C_{12}H_{22}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$$

schied sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base als gelbe, aus dünnen Prismen bestehende Fällung ab, welche abgesaugt und im Exsiccator getrocknet wurde.

0,25 Grm. desselben verloren bei 155° 0,0114 Grm. $H_2O = 4,55\,\%$ und hinterliessen 0,0583 Pt = 23,32 %, berechnet: 4,33 % H_2O und 23,38 % Pt.

Die Verbindung der Base mit salpetersaurem Silber wurde durch Zusatz des letzteren zu der salpetersauren Lösung jener und durch nachfolgendes Neutralisiren mit Ammoniak als weisse, voluminöse Fällung erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(C_{12}H_{22}N_2)_2 . AgNO_3.$$

0,3495 Grm. lieferten 0,0679 Grm. Ag = 19,43 %, berechn. 19,36 %.

0,203 Grm. gaben 21,5 Ccm. N bei 10° und 756 Mm. Druck = 12,6 %, berechnet 12,54 % N.

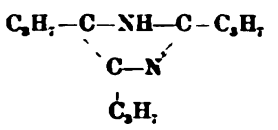
Mit Chromsäure verbindet sich die Base zu einem schwer löslichen, gelben Salz (hexagonale Blättchen). Durch Uebermangansäure erfährt dieselbe leicht Oxydation, und zwar bildet sich in erster Linie dasselbe Amid, welches oben (S. 403) als Produkt einer andern Reaction beschrieben ist. Fügt man zu der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Base Chamäleonlösung, so scheiden sich vorübergehend violette Krystalle ab, welche bald einer reichlichen Fällung von Mangansuperoxydhydrat Platz machen. Noch ehe die zur völligen Oxydation nöthige Menge Chamäleon zugesetzt ist, schüttelt man das Ganze mit Aether, welcher, verdunstend, schöne weisse Prismen hinterlässt. Der Schmelzpunkt derselben: 173°, ihre Art, zu sublimiren, die Zersetzung in Ammoniak und Isobuttersäure durch Kalilauge, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen (für C = 59,5, H = 9,3, N = 9,0 %, vergl. die früher erhaltenen Werthe S. 403) lassen keinen Zweifel an der Identität dieses Körpers mit dem oben beschriebenen aufkommen.

Als weitere Produkte der Oxydation von der Base

Digitized by Google

$C_{12}H_{22}N_2$ wurden Ammoniak, Kohlensäure, Isobuttersäure (letztere in geringer Menge) nachgewiesen; ein während der Reaction auftretender süsslich unangenehmer Geruch deutete noch auf einen andern Körper (vielleicht Cyanisopropyl) hin.

Die Leichtigkeit, mit der das Di-isobutyramid aus der Base $C_{12}H_{22}N_2$ hervorgeht, lässt vermuthen, dass in ihr der Atomcomplex des ersteren: $C_3H_7 - C - NH - C - C_3H_7$ enthalten ist. Wahrscheinlich sind mit diesem die Elemente des Cyanisopropyls verbunden, etwa nach folgendem Schema:



Die Oxydation dieser Base bestände demnach in dem Zutritt von 2 At. Sauerstoff zu obigem Atomcomplex und in der Abspaltung von Cyanisopropyl, welches zum Theil in Ammoniak und Isobuttersäure, resp. Kohlensäure umgewandelt wird.

Welcher Art und Zusammensetzung diejenige Base ist, die durch Erhitzen die Verbindung: $C_{12}H_{22}N_2$ liefert, darüber sind zwar Vermuthungen möglich, doch fehlt noch die thatsächliche Begründung derselben.

So viel hat sich aus den noch unvollständigen Versuchen über die Wechselwirkung von Natrium und Isopropylcyanid ergeben, dass die Produkte derselben ganz andere sind, als die durch die Wirkung des Natriums aus primären Alkylcyaniden entstehenden. Die Ursache der Verschiedenheit dieser Reactionen kann nur in der Function gesucht werden, welche die α-Wasserstoffatome der beiden Arten von Cyaniden ausüben. Die primären Nitrile haben deren zwei, die secundären nur eins. Diese Wasserstoffatome werden bei dem Vorgange der Polymerisirung mittelst Natrium verschoben. Sind zwei derselben vorhanden, so können sie mit dem Stickstoff eines Mol. Cyanid zum Radical Amid (NH_2) zusammentreten, welches sich in dem Kyanäthin, Kyanmethin,

Digitized by Google

Kyanpropin etc. findet. Diese Bedingung ist bei Anwendung secundärer Nitrile nicht erfüllt, daher der ganz verschiedenartige Verlauf, welchen die Einwirkung von Natrium auf Isopropylcyanid zeigt.

Tertiäre Nitrile, z. B. das Trimethylcarbincyanid: $C(CH_3)_3CN$, werden, da sie überhaupt kein α-Wasserstoffatom aufweisen, die normal-polymeren Cyanuralkyle bilden. Von dem ebenfalls tertiären Phenylcyanid: $C_6H_5.CN$ weiss man dies; denn das daraus mittelst Natrium hervorgehende Kyaphenin ist ohne Zweifel Cyanurtriphenyl: $(C_6H_5)_3(CN)_3$.

Die nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen bestätigen in weiterem Umfange das bezüglich der Wirkung des Natriums auf primäre Alkylcyanide Gesagte.

III. Verhalten des Cyanisobutyls und Cyanisoamyls gegen Natrium;

von

J. Troeger.

Kyanbutin: $C_{15}H_{27}N_3$. — Zur Darstellung dieser Base wurden 40 Grm. Cyanisobutyl: $CH(CH_3)_2.CH_2.CN$ (Valeronitril) mit 4 Grm. Natrium (am besten in erbsengrossen Stücken) in einer mit Rückflusskühler verbundenen, durch eine 20 Ccm. hohe Quecksilbersäule[1]) abgeschlossenen Retorte schwach bis zum Eintritt der Reaction erhitzt. Das hierbei entweichende Gas erwies sich als gesättigter Kohlenwasserstoff und war sicherlich Trimethylmethan. Die bald nachlassende Reaction wurde sodann durch vorsichtiges Erwärmen beschleunigt und nach dem Verbrauch alles Natriums beendet. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Cyanisobutyls[2]) (aus einem auf etwa 170° erwärmten Oelbade) wurde der Rückstand mit Wasser einen Tag lang stehen gelassen. Das

[1]) Der Druck scheint übrigens bei dieser Reaction keinen besonderen Einfluss auszuüben.

[2]) Auf 40 Grm. erhielt man bis zu 26 Grm. zurück.

Digitized by Google

ungelöste braune Harz mit Hülfe von Lösungsmitteln zu reinigen, erwies sich als unthunlich.

Zur Reindarstellung der neuen Base wurde ihre salzsaure Verbindung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Aetherlösung des Harzes abgeschieden, mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade behandelt, und aus dem öligen Produkte mit Aether die frei gemachte Base ausgeschüttelt. Nachdem diese dem gleichen Processe noch einmal unterworfen war, bildete sie ein zähes Oel, welches sehr allmählich zu sternförmig gruppirten Krystallen erstarrte. Zum Zweck der Analyse wurde dieses Produkt durch Destillation gereinigt; die Ausbeute davon schwankte zwischen 0,5 Grm. und 3 Grm. auf 20 Grm. zur Wirkung gelangten Cyanids.

0,202 Grm. Kyanbutin gaben 0,5365 Grm. CO_2 und 0,1987 Grm. H_2O, entsprechend 72,42 % C und 10,93 % H, während das Kyanbutin: $C_{15}H_{27}N_3$ 72,3 % C und 10,84 % H enthält.

Salzsaures Kyanbutin: $C_{15}H_{27}N_3 . HCl$ wird am leichtesten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der möglichst reinen Base gewonnen und setzt sich in Krystallen an der Gefässwand ab. Von Wasser und Alkohol wird es leicht aufgenommen; durch Lösen in letzterem und Ausfällen mit Aether erhält man es zur Analyse rein.

0,1379 Grm. desselben gaben 16,9 Ccm. N bei 15° und 751 Mm. Druck, entsprechend 14,72 % N, berechnet nach obiger Formel 14,71 %.

Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{15}H_{27}N_3 . HCl)_2PtCl_4$ wird durch Zusatz von conc. Platinchloridlösung zu alkoholischem Kyanbutin und Eindunsten bis zur Krystallisation erhalten. Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgender Bestimmung:

0,1952 Grm. verloren bei 120° nicht an Gewicht und hinterliessen geglüht 0,0418 Grm. Pt = 21,4 %, berechnet 21,39 % Pt.

Die Analogie des Kyanbutins mit dem Kyanäthin und ähnlichen einsäurigen Basen ergiebt sich klar aus der Bildung der zugehörigen „Oxybase", welche durch Erhitzen des Kyanbutins mit Salzsäure oder durch Einwirkung von salpetriger Säure gewonnen wird.

Digitized by Google

Oxybase des Kyanbutins: $C_{15}H_{25}(OH)N_2$. Dieselbe wurde zweckmässig auf letzterem Wege erhalten, und zwar durch Einleiten des salpetrigsauren Gases in die Eisessiglösung des Kyanbutins.[1]) Die mit Wasser nach beendeter Reaction versetzte und längere Zeit gekochte Lösung schied auf Zufügen von Ammoniak die Oxybase zuerst milchig ab; beim Erkalten wurde sie krystallinisch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88°—89°.

I. 0,2043 Grm. gaben 0,5372 Grm. CO_2 und 0,2009 Grm. H_2O.
II. 0,2463 Grm. lieferten 23,6 Ccm. N bei 13° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für: $C_{15}H_{26}N_2O$	Gefunden: I.	II.
C	72,0	71,71	—
H	10,4	10,9	—
N	11,2	—	11,25.

Eine weitere Analogie des Kyanbutins mit dem Kyanäthin ergab sich aus seinem Verhalten zu Jodmethyl. Der heisse, wässrige Auszug des durch Erhitzen von Kyanbutin mit Jodmethyl auf 160° erhaltenen Produktes setzte beim Erkalten das krystallinische jodwasserstoffsaure Salz des Methylkyanbutins ab, welches wegen zu geringer Menge nicht weiter verarbeitet wurde. Sein Jodgehalt stimmt auf die Zusammensetzung: $C_{15}H_{26}(CH_3)N_3 . HJ$.

0,115 Grm. gaben 0,0656 Grm. AgJ, entsprechend 0,03705 Grm. J = 32,25 % J, berechnet 32,39 %.

Kyanamylin: $C_{18}H_{33}N_3$. — Zur Darstellung desselben wurden, wie oben (S. 407), 40 Grm. Isoamylcyanid: $CH(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CN$ (Capronitril) mit 3,5 Grm. Natrium am Rückflusskühler behandelt. Nach dem Entfernen des unveränderten Cyanids durch Erhitzen auf etwa 200° und nach dem Auslaugen des Cyannatriums mit Wasser wurde der Rückstand in Alkohol gelöst; Zusatz von Wasser bewirkt Abscheidung eines Oeles, welches allmählich radial angeordnete Krystalle absetzt. Nach vielen erfolglosen Versuchen, das

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 26, 342.

Digitized by Google

Produkt mittelst Abpressens und Umkrystallisirens zu reinigen, gelang die Reindarstellung des Kyanamylins durch Destillation; die übergegangene Masse erstarrt vollständig erst nach mehrtägigem Stehen.

Das Kyanamylin ist eine schwache Base, schmilzt bei 53°; es krystallisirt in sternförmig gruppirten Aggregaten, wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{18}H_{33}N_3$:

0,2157 Grm. lieferten 27,3 Ccm. N, bei 19° und 761 Mm. Druck, entsprechend 14,55 %, berechnet 14,43 %.

Zur weiteren Bestätigung der hieraus gefolgerten Zusammensetzung wurden noch einige zum Kyanamylin in Beziehung stehende Verbindungen untersucht. Das salzsaure Salz desselben: $C_{18}H_{33}N_3 . HCl$ wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base als weisses, an der Luft feucht werdendes Pulver erhalten.

0,1478 Grm. desselben gaben 16,3 Ccm. N bei 11° und 747 Mm. Druck = 12,88 %, berechnet 12,82 %.

Das salzsaure Kyanamylin-Platinchlorid:

$$(C_{18}H_{33}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$$

wird in schönen rothgelben Krystallen durch Eindunsten einer weingeistigen Lösung des obigen Salzes und von Platinchlorid erhalten. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel.

0,2189 Grm. verloren bei 120° nichts an Gewicht und hinterliessen, geglüht, 0,0427 Pt = 19,5 %, berechnet 19,57 % Pt.

Oxybase aus Kyanamylin: $C_{18}H_{31}(OH)N_2$. Das letztere wurde in Eisessiglösung mit salpetriger Säure behandelt, sodann mit Wasser zum Verjagen der Essigsäure längere Zeit gekocht, wobei die in der Kälte eingetretene milchige Trübung verschwand. Nach dem Abkühlen hat sich die Oxybase des Kyanamylins in langen, weissen Nadeln abgeschieden. Ihr basischer Charakter ist nur sehr schwach ausgeprägt. Nach der Stickstoffbestimmung und ihrer Bildungsweise hat sie die Zusammensetzung: $C_{18}H_{32}N_2O$.

0,1586 Grm. derselben gaben 13 Ccm. N bei 13° und 744 Mm. Druck = 9,5 %, berechnet 9,8 %.

Digitized by Google

Ihr Platinchlorid-Doppelsalz, aus weingeistiger Lösung durch allmähliches Verdunsten abgeschieden, hat nach seinem Platin-Gehalt die erwartete Zusammensetzung:

$$(C_{18}H_{32}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4.$$

0,1259 Grm. gaben bei 120° Nichts ab und hinterliessen, geglüht, 0,0244 Grm. Pt = 19,4 %, berechnet 19,57 %.

Leipzig, März 1888.

Zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanäthins aus Cyanäthyl;

von

E. von Meyer.

(Vorläufige Mittheilung).

Die zur Entstehung von Kyanäthin führende Wechselwirkung von Cyanäthyl und Natrium gehört zu den merkwürdigsten chemischen Vorgängen. Durch früher mitgetheilte[1]) und weiter fortgesetzte Versuche ist diese Reaction von mir einigermassen gekennzeichnet worden: insbesondere konnte die Bildung einer Natrium-Verbindung des Cyanäthyls, die Betheiligung eines Drittheils vom Natrium an der Erzeugung von Cyannatrium und damit im Zusammenhange Entwicklung einer äquivalenten Menge Aethan nachgewiesen werden. Das auf eine secundäre Reaction hinweisende Auftreten von Ammoniak habe ich inzwischen (wenigstens zum Theil) auf ein neben Kyanäthin sich findendes Nebenprodukt zurückführen können.

Einen Schritt näher dem gesteckten Ziele: die Bildungsweise des Kyanäthins selbst aufzuklären, glaube ich durch folgende Beobachtungen gekommen zu sein, über welche jetzt ganz kurz, bald ausführlich, im Zusammenhange mit zahlreichen älteren Versuchen, berichtet werden soll. — Bringt man Natrium zu Cyanäthyl, welches in der etwa

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 264.

Digitized by Google

gleichen Menge absoluten Aethers gelöst ist, so beginnt eine lebhafte Reaction unter Abscheidung eines weissen Pulvers, welches, das Natrium umkleidend, die völlige Einwirkung des letzteren bald verhindert; ausserdem entwickelt sich ein mit wenig leuchtender Flamme brennendes Gas (jedenfalls Aethan). Der weisse Niederschlag enthält die eine Hälfte des zur Wirkung gelangten Natriums als Cyannatrium, die andere wahrscheinlich als Natriumäthylcyanid: $CH_3 . C\begin{matrix}H\\Na\end{matrix} \cdot CN$.

Das chemische Verhalten dieses durch Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Produktes ist höchst bemerkenswerth. Wird dasselbe in Wasser eingetragen, so löst es sich theilweise; zugleich scheidet sich ein Oel ab, welches allmählich, nach Verdunsten des beigemengten Cyanäthyls, zu schönen Krystallen erstarrt. Diese neue Verbindung hat die gleiche empirische Zusammensetzung, wie Cyanäthyl, ist aber diesem polymer; sie schmilzt bei 47°—48°, siedet nach vorläufiger Beobachtung an einer kleinen Menge zwischen 257° und 258° fast unzersetzt. Die Untersuchung ihres chemischen Verhaltens verspricht wichtige Ergebnisse zu liefern; es sei zunächst nur erwähnt, dass dieselbe kaum basische Eigenschaften besitzt, durch Säuren in Ammoniak und ein leichtflüssiges, stickstoffhaltiges Oel zerlegt wird, welches Silberlösung stark reducirt.

Natrium wirkt auf jene Verbindung in der Wärme energisch ein: Cyanäthyl bildet sich, welches z. Thl. in Kyanäthin übergeht.

Kyanäthin entsteht bei der oben beschriebenen Einwirkung des Natriums auf in Aether gelöstes Cyanäthyl nicht. Auf die Bildung des ersteren aus Propionitril und Natrium fällt aber Licht durch die Ueberführung des obigen Gemisches von Natriumverbindungen in Kyanäthin mittelst Cyanäthyls, und zwar durch Erhitzen mit letzterem auf 150°. Das krystallinische Produkt war nach dem Abpressen von etwas unverändertem Cyanäthyl und nach dem Auslaugen mit Wasser nahezu reines Kyanäthin, welches, aus Alkohol krystallisirt, bei 190°—190,5° schmolz; von der obigen gleich zusammengesetzten Verbindung (Schmelzpunkt 47°—48°)

Digitized by Google

wurde keine Spur mehr bemerkt. Welche Rolle dieselbe bei dieser Bildungsweise des Kyanäthins spielt, hoffe ich bald aufzuklären.

Versuche mit andern Cyaniden, welche in gleicher Weise, wie das Cyanäthyl, in ätherischer Lösung der Wirkung des Natriums unterworfen werden, sind schon im Gange. Aus Cyanmethyl z. B. hat Hr. Holzwart eine schön krystallisirende polymere Verbindung erhalten. Auch das Studium des Verhaltens von Chloriden und Jodiden gegen das aus den Nitrilen hervorgehende Gemisch von Natriumverbindungen ist schon vor längerer Zeit in Angriff genommen. Endlich verspricht die ebenfalls begonnene Untersuchung der Wechselwirkung von einem solchen Gemisch (etwa aus Cyanäthyl) mit verschiedenen Nitrilen (Cyanmethyl etc.) eine reiche Ausbeute an bedeutsamen Thatsachen zu liefern.

Leipzig, 15. April 1888.

Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers;

von

E. von Cochenhausen.

Obgleich die Härtebestimmung des Wassers durch Seifelösung nicht immer zu sicheren Resultaten führt und um so ungenauer ist, je mehr Magnesiumsalze in dem Wasser enthalten sind, so wird dieselbe doch für technische Zwecke vielfach angewendet, da die Methode ohne grossen chemischen Apparat in wenigen Minuten ein Ergebniss liefert, welches für viele Zwecke genügend ist. Die ursprüngliche von Clark herrührende Methode mit der durch Einführung der Tabelle von Faisst und Knauss erfolgten Verbesserung hat sich immer als die geeignetste erwiesen. Die von Boutron und Boudet[1]) herrührende und von Trommsdorff[2]) empfohlene Methode, welche lediglich durch Anwendung

[1]) Muspratt-Stohmann, Chemie (3. Aufl.) 7, 339.
[2]) Z. anal. Ch. 8, 330; 9, 157.

Digitized by Google

einer titrirten Seifelösung die Bestimmung der freien Kohlensäure, des schwefelsauren und kohlensauren Calciums und der Magnesiumsalze ermöglichen soll, ist von den Chemikern längst als ganz unbrauchbar gestrichen worden.[1]) Nichtchemiker[2]) wenden dieselbe freilich noch an, da ihre anscheinend leichte Ausführbarkeit etwas Bestechliches hat. Die alte Clark'sche Methode wird so lange angewendet werden, bis ein neues, besseres und schnell ausführbares Verfahren gefunden ist, und ihre Anwendung wird auch berechtigt sein, so lange man dieselbe nur als einen Nothbehelf ansieht. Bei der Reinigung des Wassers für die Zwecke der Wäscherei, Bleicherei, Färberei oder Kesselspeisung macht z. B. die Clark'sche Methode eine regelmässige Ueberwachung des Betriebes überhaupt möglich und verleiht diesem für die gesammte Industrie so wichtigen chemischen Process allein einige Sicherheit.

Die Seifenlösung wird gewöhnlich in der erforderlichen Concentration hergestellt mit Zuhülfenahme einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, welche eine 0,120 Grm. Kalk, CaO, äquivalente Menge Erdalkalisalze in 1 Lit. enthält, also 12° Härte besitzt. Man verwendet demnach zur Titerstellung der Seifelösung Salze, welche nicht in gleicher Weise zersetzend auf Seife einwirken[3]), und von denen das eine nur sehr selten, das andere jedoch niemals in einem natürlichen Wasser vorkommt. Es leuchtet ohne Weiteres ein, dass eine Verbindung, welche in fast einem jeden Wasser entweder bereits vorhanden ist oder in welche der grösste Theil der in einem natürlichen Wasser vorhandenen Kalksalze leicht umgewandelt werden kann, am besten zur Titerstellung der Seifelösung geeignet ist. Es ist dieses das schwefelsaure Calcium.

Das von Fleck[4]) herrührende Verfahren der Bestim-

---

[1]) Reichardt, Z. anal. Ch. **10**, (1870), 284. Ost, Organ f. d. Fortschr. d. Eisenbahnw. **25**, (1888) 2. Heft.

[2]) Das. **1882**, 183. Jahrb. d. Sächs. Ing.- u. Archit.-Vereins **1882**, 183. Der Civilingenieur, **1887**, 193—232, 371—380, 571—576.

[3]) Kubel-Tiemann, Anleitung etc. S. 21.

[4]) Z. anal. Ch. **7**, 351; **11**, 333.

Digitized by Google

mung der kohlensauren Salze, bei welchem man 100 Ccm. des zu untersuchenden Wassers mit einem kleinen Ueberschuss von $^1/_{100}$ Normalschwefelsäure versetzt, hierauf kocht und den Ueberschuss der Säure mit $^1/_{100}$ Normallauge (Lackmus als Indicator) zurückmisst, liefert bei normalen oder nicht sehr stark verunreinigten Wässern Resultate, welche für die Berechnung der Analysenresultate sehr brauchbar sind, und man erhält dabei eine vollkommen neutrale Flüssigkeit, welche meistens alle Kalksalze als Gyps enthält und zur Härtebestimmung sich vorzüglich eignet.

Eine gesättigte Gypslösung ist zuerst von Fleck[1]) zur Titerstellung der Seifelösung verwendet worden. Abgesehen davon, dass Fleck durch die Benutzung einer so concentrirten Gypslösung zu der Einführung von Härtegraden veranlasst worden ist, welche fünfmal so gross sind, als dieselben sonst von deutschen Chemikern angenommen werden und deshalb leicht zu Missverständnissen führen, kann die Verwendung einer nach den Angaben von Fleck dargestellten Seifelösung nicht empfohlen werden, weil die Annahme, dass ein Liter gesättigte Gypslösung 2,45 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 1,01 Grm. CaO enthält, falsch ist. Die Gründe, warum die Angaben in der chemischen Literatur über die Löslichkeit des Gypses in Wasser so sehr von einander abweichen, sind bereits früher angegeben worden.[2]) Eine Gypslösung, welche 3 Wochen lang gestanden hat, enthält, einerlei ob gefällter oder gebrannter Gyps zur Darstellung verwendet worden ist, in 1 Liter:

Temp.	CaO	$CaSO_4$	$CaSO_4 . 2H_2O$
8°	0,805 Grm.	1,955 Grm.	2,472 Grm.
14°	0,827 „	2,008 „	2,540 „
20°	0,847 „	2,057 „	2,601 „

Wenn man daher von einer klaren gesättigten Gypslösung, welche etwa 3 Wochen lang gestanden hat, 149 Ccm. (bei 8°), resp. 145 Ccm. (bei 14°), resp. 142 Ccm. (bei 20°)

[1]) Dingl. Journ. 185, 226.

[2]) v. Cochenhausen, Die Reinigung des Wassers, Chemnitz 1886, M. Bülz. S. 31.

Digitized by Google

abmisst und mit Wasser auf 1 Lit. verdünnt, so erhält man ohne Anwendung der Wage die Lösung eines Kalksalzes, welche 12° deutsche Härte besitzt und zur Titerstellung der Seifelösung naturgemäss geeigneter ist, als eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, besonders wenn man vor der Ausführung der Härtebestimmung in der angegebenen Weise die Carbonate in Sulfate verwandelt hat.

Die Herstellung einer Gypslösung von bestimmter Concentration gelingt jedoch weit einfacher in folgender Weise:

Nach Lamy[1]) und Mabeu[2]) enthalten 100 Ccm. Kalkwasser je nach der Temperatur (0°—30°) 0,1381 Grm.—0,1162 Grm. CaO. Durch Zusetzen von titrirter Schwefelsäure (Lackmus als Indicator) zu einer beliebigen Menge (etwa 100 Ccm.) klaren Kalkwassers (alkalifrei) kann man in wenigen Augenblicken die Menge Kalk ermitteln, welche bei der augenblicklich herrschenden Temperatur in der angewendeten Menge Kalkwasser enthalten war, und erhält dabei gleichzeitig eine vollkommen neutrale Gypslösung von bekanntem Gehalt, welche mit Wasser so verdünnt werden kann, dass sie 12° Härte hat. Wenn die angewendete Menge Kalkwasser, welche nicht einmal genau abgemessen zu werden braucht, 0,1335 Grm. CaO enthielt, so spült man die bei dem Titriren erhaltene Flüssigkeit in ein 200 Ccm. fassendes Maassgefäss und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Wenn man nun 180 Ccm. dieser Lösung mit Wasser auf 1000 Ccm. oder die ganze Lösung mit 913 Ccm. Wasser auf 1113 Ccm. verdünnt, so erhält man in beiden Fällen, ohne Benutzung der Wage, eine Gypslösung, welche in 1 Lit. 0,120 Grm. CaO enthält, also die gewünschte Härte von 12° besitzt.

Chemnitz, Laborat. der Technischen Lehranstalten.

[1]) Compt. rend. 86, 333.

[2]) Ber. 1884. Ref. S. 43. Kraut-Gmelin, 6. Aufl. 2, 347.

Digitized by Google

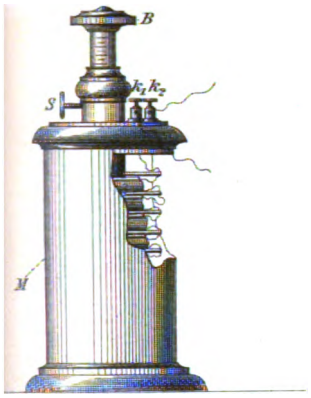


Fig. 3.
(⅓ n. Gr.)

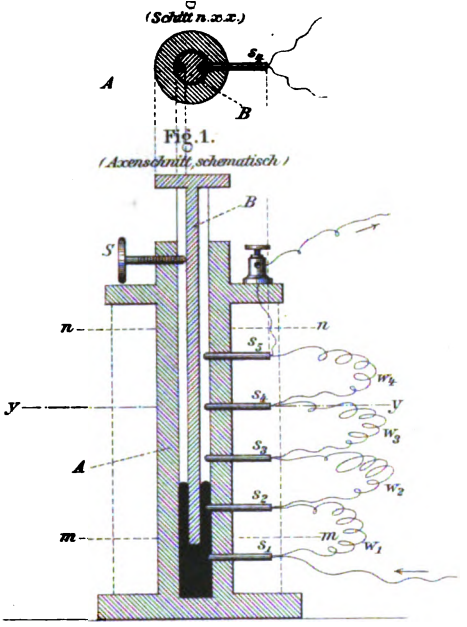


Fig. 1.
(Axenschnitt, schematisch)

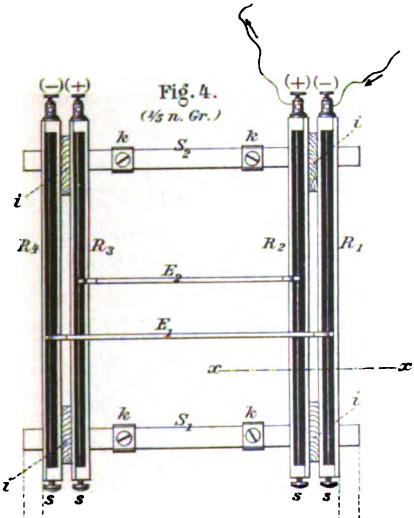


Fig. 4.
(⅓ n. Gr.)

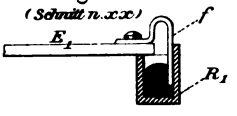


Fig. 7.
(Schnitt n. x.x)

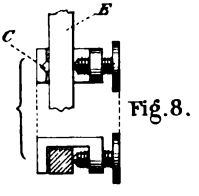


Fig. 8.

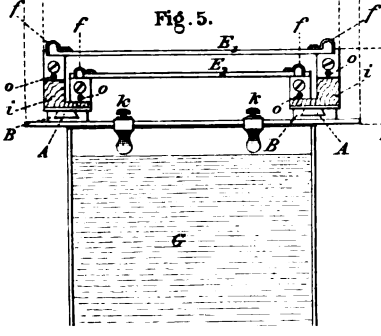


Fig. 5.

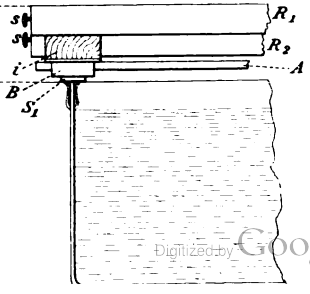


Fig. 6.

Digitized by Google

Digitized by Google

Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2};

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Zweite Abhandlung.

Isomerisation bisubstituirter Acetylene und des Dimethylallens unter Einwirkung von metallischem Natrium und Synthese von Acetylencarbonsäuren.

Unter den Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n-2} werden die monosubstituirten Acetylene gewöhnlich durch ihre Fähigkeit charakterisirt, mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat, wie auch mit Alkalimetallen zu reagiren. Diese Fähigkeit wird von der Anwesenheit eines nicht substituirten Wasserstoffatoms des Acetylens im Molekül monosubstituirter Acetylene in directe Abhängigkeit gestellt. Für alle anderen Glieder der Reihe C_nH_{2n-2}, als dieses Wasserstoffatom nicht enthaltend, wird die Fähigkeit zu den genannten Reactionen ausgeschlossen.

Die nähere Untersuchung zeigt jedoch, dass eine solche Auffassung nicht völlig den Thatsachen entspricht. Es zeigt sich, dass bisubstituirte Acetylene und auch einige Kohlenwasserstoffe mit zwei doppelten Bindungen, wenn sie auch keine Kupfer- und Silberverbindungen bilden, doch sehr leicht mit metallischem Natrium reagiren und Metallderivate geben. Letztere stellen grösstentheils weisse Pulver vor, reagiren mit Wasser oder Alkohol und geben dabei ein Oel, welches nach seinem Geruche, der Fähigkeit Kupfer- und Silberverbindungen zu bilden, und der Umwandlung in die betreffenden Ketone beim Behandeln mit Schwefelsäure oder Sublimatlösung sich als monosubstituirtes Acetylen erweist. Aus Methyläthylacetylen entsteht dabei Propylacetylen, aus

Digitized by Google

Dimethylallen das Isopropylacetylen, d. h. unter Einwirkung von metallischem Natrium mit darauf folgender Bearbeitung des Natriumderivats mit Wasser oder Alkohol geht die Isomerisation bisubstituirter Acetylene und des Dimethylallens in monosubstituirte Kohlenwasserstoffe vor sich.

Zur Erklärung des Mechanismus dieser Umwandlung war zu entscheiden, ob die Isomerisation im Momente der Einwirkung des metallischen Natriums auf den Kohlenwasserstoff vor sich geht, d. h. ob direct das Natriumderivat des monosubstituirten Acetylens entsteht, oder ob das Natrium anfänglich nur ein Wasserstoffatom des Radicals auf irgend eine Weise substituirt und das so entstandene Natriumderivat von einer gewissen unbekannten Constitution bei der darauf folgenden Einwirkung von Wasser oder Alkohol sich unter Isomerisation in ein monosubstituirtes Acetylen weiter zersetzt.

Um diese Frage zu entscheiden, musste man die Constitution der entstehenden Natriumderivate nach Möglichkeit zu bestimmen suchen.

Die Untersuchung wurde an den Kohlenwasserstoffen: Methyläthylacetylen, Methylpropylacetylen und Dimethylallen unternommen.

a) Einwirkung von metallischem Natrium auf das Methyläthylacetylen und Synthese der Propylacetylencarbonsäure.

Methyäthylacetylen, bereitet durch Erhitzen von Propylchloracetol mit alkoholischem Aetzkali bei 170°[1]), mit dem Siedepunkte 55°—56°, wurde in einer Quantität von 8 Grm. im zugeschmolzenen Rohr mit metallischem Natrium auf 100° erhitzt. Von Natrium wurde etwas weniger als die theoretische Menge (Molekül auf Molekül) genommen. Nach 4—5stündigem Erhitzen war der Kohlenwasserstoff fast vollständig in das Natriumderivat verwandelt, und im Rohre waren nur noch Spuren von Flüssigkeit geblieben.[2]) Beim

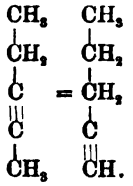
[1]) Vergl. S. 386.

[2]) Die Reaction findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, verläuft aber langsam.

Digitized by Google

Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Das Natriumderivat, von schmierigen und flüssigen Beimischungen mit Aether befreit, wurde mit Wasser zersetzt, wobei es stark verharzte und einen Kohlenwasserstoff abschied, der mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen Fällungen gab. Beim Erhitzen mit einer gesättigten Sublimatlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° lieferte er Methylpropylketon, welches bei 101°—102° siedete und mit einer Alkalibisulfitlösung zu charakteristischen Krystallen erstarrte.

Angesichts der Fähigkeit dieses Kohlenwasserstoffs, Kupfer- und Silberverbindungen zu geben und sich unter Einwirkung von Sublimat in das Methylpropylketon zu verwandeln, muss derselbe als Propylacetylen, ein Produkt der Isomerisation des Methyläthylacetylens, anerkannt werden:



Zur Feststellung der Struktur des Natriumderivats und zugleich zur Erklärung des Isomerisationsprocesses schien es rathsam, dasselbe in die betreffende Carbonsäure überzuführen und sodann aus der Structur der erhaltenen Säure Rückschlüsse auf die Struktur des Natriumderivates zu machen. Zu diesem Zwecke benutzte ich die von Bandrowsky, Eltekow und Lagermarck zur Synthese von Acetylencarbonsäuren angewandte Reaction von Kohlensäure auf Natriumderivate.

Eine neue Quantität Natriumderivat, wie eben beschrieben bereitet, wurde in einen zur Hälfte mit Aether gefüllten Kolben eingetragen, der Kolben mit einem Rückflusskühler und andererseits durch ein Rohr, welches kurz über seinem Boden endigte, mit einem trockene Kohlensäure liefernden Apparat verbunden.

Das Gas wurde in einem langsamen Strome während

Digitized by Google

24 Stunden in den Kolben geleitet, alsdann ein Theil des Pulvers aus dem Kolben genommen und mit Wasser behandelt. Wenn es sich dabei vollständig auflöst, ohne ölige Produkte abzuscheiden, so ist die Reaction beendet. Der Aether wird abdestillirt, das resultirende Natriumsalz in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die sich aus der Lösung abscheidende rohe Säure war eine braune, dicke Flüssigkeit und wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter dem Drucke von ungefähr 20 Mm. ging bis 125° Wasser und eine geringe Quantität Oel über; alles andere siedete constant bei 125° und erstarrte in der Vorlage zu schönen, federartigen Krystallen, welche die oberen Theile der Vorlage wie mit Eisblumen überzogen. Die Säure schmilzt bei 27° und erstarrt wieder bei 26,5°, ist ziemlich schwer löslich in Wasser, obgleich sie an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin, aus welch letzteren sie gut krystallisirt. Bei längerer Aufbewahrung zersetzt sie sich mit der Zeit, unter Bildung von Propylacetylen (dem Geruche nach zu urtheilen).

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf zersetzt sich die Säure vollständig in Kohlensäure und Propylacetylen — wenigstens gab ammoniakalische Kupferchlorürlösung, in den erkalteten Apparat eingegossen, den charakteristischen Niederschlag der Kupferverbindung.

Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Resultate:

I. 0,1213 Grm. Substanz gaben 0,2852 Grm. CO_2 und 0,0795 Grm. H_2O.

II. 0,1260 Grm. Substanz gaben 0,2969 Grm. CO_2 und 0,0817 Grm. H_2O.

	I.	II.
C =	64,14	64,26
H =	7,27	7,19.

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_6H_8O_2$, welche verlangt:

C = 64,28; H = 7,14.

Das Baryumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ba+3H_2O$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt, ist leicht

Digitized by Google

löslich in Wasser, krystallisirt aus der wässrigen Lösung als strahlige Masse und verliert das Krystallwasser bei 100°.

0,3228 Grm. Salz verloren bei 100° 0,042 Grm. Wasser oder 12,93%, berechnet für $3H_2O$ 13%.

0,2808 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,1558 Grm. $BaCO_3$ oder 38,2%, berechnet 38,16%.

Das Calciumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ca$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt daraus in dünnen Nadeln und verwittert sehr leicht, weshalb auch für den Krystallwassergehalt keine constanten Zahlen erhalten werden konnten. Bei 100° verliert es alles Wasser und zersetzt sich rasch bei 110°.

0,412 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,088 Grm. CaO, entsprechen 15,18% Ca; berechnet: 15,26%.

Das Kupfersalz $(C_6H_7O_2)_2Cu + 2H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupfer dargestellt, ist ebenfalls leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in glänzenden, blauen Blättchen und zersetzt sich schon beim schwachen Erhitzen der Lösung.

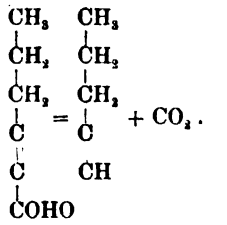
0,2955 Grm. Salz gaben beim Glühen 0,0725 Grm. CuO, entsprechend 19,62% Cu; der Formel $(C_6H_7O_2)_2Cu + 2H_2O$ entsprechen 19,72%.

Das Silbersalz darzustellen, ist nicht gelungen. Durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Ammoniaksalz der Säure entsteht anfänglich ein Niederschlag, der sich sogleich in Kohlensäure und Valerylensilber zersetzt; letzteres scheidet mit verdünnter Salzsäure Propylacetylen aus. Nach der Analyse der Säure und ihrer Salze kommt ihr die Formel $C_6H_8O_2$ zu; die Fähigkeit der Säure, beim Erhitzen in Propylacetylen und Kohlensäure zu zerfallen, und die Zersetzung ihres Silbersalzes charakterisiren dieselbe scharf als tertiäre Säure. Eine Strukturformel, welche diesen Eigenschaften entspricht, ist folgende:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv C - COHO,$$

d. h. diese Säure ist Propylacetylencarbonsäure. Ihre Zersetzung beim Erhitzen lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

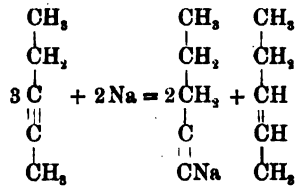
Digitized by Google



Die Struktur der Säure beweist auch die Struktur des Ausgangsproduktes, als des Natriumderivates des Propylacetylens:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CNa;$$

daraus ergiebt sich, dass die Isomerisation des Methyläthylacetylens im Momente der Einwirkung des Natriums auf den Kohlenwasserstoff statt findet. Die Reinheit und Einheitlichkeit der aus dem Natriumderivat entstehenden Säure giebt das Recht zu behaupten, dass Wasserstoff, welcher bei der Einwirkung des Natriums auf Methyläthylacetylen frei werden müsste, aber beim Oeffnen der Röhren nicht zu constatiren ist, zur Reduction eines Theils des Kohlenwasserstoffs verbraucht wird, ohne irgend welche Wirkung auf das Natriumderivat auszuüben; folglich kann die Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden.

Die Reduction des Kohlenwasserstoffs kann natürlich, ohne in dieser ersten Phase stehen zu bleiben, auch weiter gehen und einen Grenzkohlenwasserstoff, das normale Pentan, geben.[1]) Zu Gunsten einer solchen Deutung der Reaction

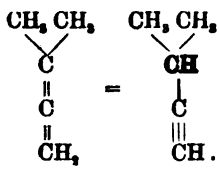
[1]) Die Produkte der Reduction sind von mir in diesem, wie auch in anderen Fällen, nicht untersucht worden, theilweise wegen ihrer zu erwartenden Ungleichmässigkeit, hauptsächlich aber wegen der Schwierigkeit, dieselben in genügend grossen Quantitäten zu isoliren.

Digitized by Google

spricht unter anderem auch der Umstand, dass Lagermarck[1]), als er Natrium im zugeschmolzenen Rohre auf Allylen einwirken liess und die nach der Reaction entstandenen Gase untersuchte, gefunden hat, dass ein Theil davon von Brom absorbirt werde und dass der andere, von Brom unabsorbirbare Theil aus einem Gemisch von Wasserstoff, Luft und Propan bestehe.

b) Einwirkung von metallischem Natrium auf Dimethylallen aus Trimethyläthylenbromid und Synthese der Isopropylacetylencarbonsäure.

Dimethylallen (aus Trimethyläthylenbromid) vom Siedepunkte 39°—40° reagirt mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohre bei 100° dem Aeusseren nach vollkommen analog dem Methyläthylacetylen. Die entstehende Natriumverbindung giebt, mit Wasser zersetzt, ausser theerigen Produkten einen bei 28°—32° siedenden Kohlenwasserstoff, der mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen reagirt und beim Schütteln im zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelsäure (3 Thle. und 1 Thl. Wasser) Methylisopropylketon giebt. Die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes entsprachen folglich denen des Isopropylacetylen und liessen voraussetzen, dass auch hier, wie beim Methyläthylacetylen, die Reaction des metallischen Natriums auf Dimethylallen die Isomerisation des letzteren hervorruft.



Zur Bestimmung der Struktur des Natriumderivats wurde durch Einwirkung trockner Kohlensäure das Natriumsalz der entsprechenden Carbonsäure unter denselben Bedingungen, wie beim Methyläthylacetylen, erzeugt. Nach Zersetzung des Salzes durch Schwefelsäure wurde ein

[1]) Journ. russ. physik. chem. Gesellsch. 12, 390.

Digitized by Google

Aetherauszug erhalten, welcher, nach Abdestilliren des Aethers, unter vermindertem Druck fractionirt wurde. Nach drei Destillationen siedete die Säure constant bei 106°—107° unter etwa 20 Mm. Druck und erstarrte in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse; unter 106° war Wasser mit einer kleinen Menge Säure übergegangen, im Rückstand blieb eine Theermasse zurück. Die Säure hatte den Schmelzpunkt 38° und erstarrte wieder bei 36°; nicht ganz rein blieb sie bis unter 0° flüssig und erstarrte nur im Kältegemisch. Unter gewöhnlichem Druck destillirt die Säure gegen 210° unter starker Zersetzung und Verbreitung des deutlichen Geruchs nach Isopropylacetylen.

In Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich, mit Wasserdampf fast gar nicht flüchtig.

Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Resultate:

I. 0,1507 Grm. Subst. gaben 0,3560 Grm. CO_2 u. 0,0985 Grm. H_2O.
II. 0,1198 Grm. Subst. gaben 0,2800 Grm. CO_2 u. 0,0762 Grm. H_2O.

	I.	II.
C =	64,35	64,49
H =	7,25	7,15

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_6H_8O_2$, welche verlangt:

$$C = 64,28\,\% \text{ und } H = 7,14\,\%.$$

Das Calciumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ca$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt beim Abdampfen der wässrigen Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen; beim Verdunsten im Exsiccator über Schwefelsäure scheidet es sich in langen Tafeln aus.

0,3730 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,0817 Grm. CaO, entsprechend 15,63 % Ca; die Formel verlangt 15,26 %.

Das Baryumsalz $(C_6H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt in ziemlich grossen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 100° und giebt dabei alles Krystallwasser ab.

0,2644 Grm. Salz verloren bei 100° 0,0240 Grm. H_2O oder 9,0 %.

Digitized by Google

Die Formel $(C_6H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ verlangt 9,11 %.

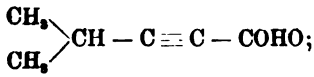
0,2404 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen mit H_2SO_4 0,1558 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 38,10 % Ba; die Formel verlangt 38,16 %.

Das Kupfersalz $(C_6H_7O_2)_2Cu + H_2O$ wurde durch Sättigen der Säure mit basischem Kupfercarbonat dargestellt. Es löst sich leicht in Wasser, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in blauen rhombischen Tafeln und zersetzt sich ziemlich rasch beim Aufbewahren.

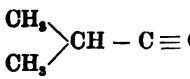
0,2015 Grm. Salz gaben nach dem Glühen 0,0533 Grm. CuO, entsprechend 21,09 % Cu; die Formel $(C_6H_7O_2)_2Cu + H_2O$ verlangt 20,89 %.

Das Silbersalz erwies sich, wie auch bei der vorhergehenden Säure, als sehr unbeständig; der anfänglich beim Vermischen der Lösungen des Ammoniumsalzes der Säure und von Silbernitrat entstehende Niederschlag beginnt sich aufzublähen, unter Abscheidung von Kohlensäure; im Rückstande bleibt Valerylensilber, welches mit verdünnter Salzsäure Isopropylacetylen abscheidet.

Die angeführten Daten bestimmen den tertiären Charakter der Säure und ihre Struktur als Isopropylacetylencarbonsäure.

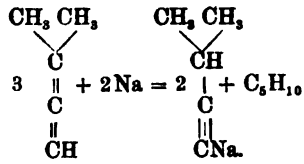


die Struktur des anfänglichen Natriumderivats muss folgende sein:

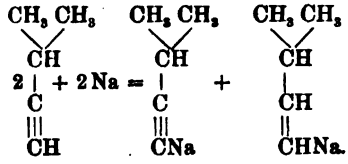


Demnach findet auch hier, wie im vorhergehenden Falle, die Isomerisation im Momente der Einwirkung des Natriums auf den Kohlenwasserstoff statt, und der Umstand, dass die aus dem Natriumderivat entstehende Säure die einzige ist, spricht dafür, dass der bei der Reaction des Natriums auf Dimethylallen freiwerdende Wasserstoff eine Reduction eines anderen Theils des Kohlenwasserstoffs ausübt, und ermöglicht die Reaction folgendermassen auszudrücken:

Digitized by Google



Die soeben mitgetheilten Resultate stehen mit den Angaben von Eltekow und Lagermarck[1]) über die von ihnen untersuchte Reaction von Natrium auf Isopropylacetylen in zugeschmolzenen Röhren in Widerspruch. Keinen Druck in den Röhren nach Beendigung der Reaction wahrnehmend, nahmen die Autoren an, dass Wasserstoff, der in diesem Falle frei werden müsste und auch in der That frei wird, wenn die Reaction im offenen Gefässe vorgenommen wird, zur Reduction eines Theiles des entstehenden Natriumderivates verbraucht werde, und drückten die Reaction durch folgende Gleichung aus:



Nach dieser Deutung der Reaction vermutheten die Autoren, in den Produkten der Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumderivat zwei Säuren finden zu müssen. Die Versuche, die Säuren zu trennen, blieben erfolglos, und die Verfasser beschrieben nur einige Derivate der vermutheten Säuren, welche durch Einwirkung von Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure entstehen.

Obgleich die Einheitlichkeit der Säuren, die aus Methyläthylacetylen und Dimethylallen erhalten werden, schon a priori den Irrthum beider Autoren bewies, unternahm ich dennoch die Wiederholung ihrer Versuche, um auch durch Synthese der Isopropylacetylencarbonsäure aus Isopropylacetylen ihre Struktur nochmals zu bestätigen.

Das bei 29°—30° siedende Isopropylacetylen wurde im

[1]) Ber. 12, 856.

Digitized by Google

zugeschmolzenen Rohr mit Natrium behandelt. Die Reaction fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich energisch an, verlangsamt sich jedoch nachher und hört zuletzt augenscheinlich ganz auf. Es ist anzunehmen, dass diese Verlangsamung der Reaction vom Drucke abhängt, welchen der nascirende Wasserstoff ausübt, und sehr wahrscheinlich ist es, dass letzterer unter grösserem Druck das Natrium aus dem Natriumderivat ebenso wie Metalle aus Salzen zu verdrängen im Stande ist, deshalb muss auch die Reaction nur so weit gehen, als der Wasserstoff zur Reduction eines Theils der Reactionsprodukte consumirt wird. Erwärmen beschleunigt die Reduction, weshalb die Reaction bei 100° sich in 3—4 Stunden vollständig vollzieht. Beim Oeffnen des Rohres ist schwacher Druck wahrnehmbar. Das Natriumderivat wurde mit Kohlensäure, wie in den vorhergehenden Fällen, bearbeitet. Das nach Zersetzung des Salzes erhaltene saure Produkt wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nach zwei Destillationen siedete die Säure, einen kleinen theerigen Rückstand ausgenommen, vollständig bei 100°—107° unter einem Druck von ungefähr 20 Mm. und erstarrte in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse. Die Schmelzpunktbestimmung ergab 38°; bei 36° erstarrt die Säure wieder; in unreinem Zustande bleibt sie bis unter 0° flüssig. Das Silbersalz der Säure zeigt die charakteristische Zersetzung in Kohlensäure und Valerylensilber.

Die Eigenschaften dieser Säure sprechen für ihre Identität mit der aus Dimethylallen erhaltenen Säure und bestätigen nochmals die Struktur der letzteren, als der Isopropylacetylencarbonsäure; die Verschiedenheit aber der von Eltekow und Lagermarck erhaltenen Resultate und den meinigen ist leicht zu erklären, wenn man die Fähigkeit der nicht vollkommen reinen Säure, unter dem Schmelzpunkt flüssig zu bleiben, berücksichtigt: die genannten Autoren hatten dieselbe Säure unter den Händen, aber in unreinem, und daher auch flüssigem Zustande.

Digitized by Google

c) Einwirkung von metallischem Natrium auf Methylpropylacetylen (Hecht's Hexoylen) und Synthese der Butylacetylencarbonsäure.

Der bei 83° — 84° siedende Kohlenwasserstoff: C_6H_{10} war nach Hecht[1]) aus Mannit dargestellt. Seine Struktur, wonach er Methylpropylacetylen ist, wird sowohl durch die von Hecht ausgeführten Oxydationsversuche bestimmt, als auch durch das von mir untersuchte Verhalten des Kohlenwasserstoffes zu Schwefelsäure bestätigt.

In Schwefelsäure (5 Thle. Säure auf 1 Thl. Wasser) löst sich der Kohlenwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr bei ziemlich anhaltendem Schütteln und giebt bei 124°—125° siedendes Methylbutylketon, das mit doppeltschwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung bildet. Die Entstehung des Methyläthylketons aus dem Kohlenwasserstoff schliesst für den letzteren die andere für denselben mögliche Strukturformel des Diäthylacetylens aus, da aus letzterem, bei Einwirkung von Schwefelsäure, in keinem Falle das Methylbutylketon entstehen könnte.

Die Einwirkung von metallischem Natrium auf Methylpropylacetylen ist, von kleinen Verschiedenheiten abgesehen, vollkommen analog derjenigen auf Methyläthylacetylen.

Methyläthylacetylen reagirt mit Natrium langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei 100°, Methylpropylacetylen zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Einwirkung, bei 100° geht die Reaction auch sehr ungenügend vor sich und nur beim Erhitzen auf 150° — 160° wird sie beendet. Es lässt sich hier also derselbe Einfluss des Molekulargewichts, wie er auch bei Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene beobachtet wurde, bemerken.

Das Natriumderivat des Methylpropylacetylens giebt bei Zersetzung mit Wasser einen Kohlenwasserstoff, welcher mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen reagirt, bei 68°—70° siedet und dem Butylacetylen

[1]) Ber. 11, 1050.

Digitized by Google

entsprechen müsste. Das Natriumderivat wurde, wie oben beschrieben, in die entsprechende Säure übergeführt. Bei Destillation unter vermindertem Druck siedete dieselbe bei 135° unter einem Druck von 20 Mm. und war noch bei —20° nicht zum Erstarren zu bringen. Die Elementaranalyse der Säure gab folgende Resultate:

I. 0,2120 Grm. Substanz gaben 0,5185 Grm. CO_2 und 0,1480 Grm. H_2O.

II. 0,2168 Grm. Substanz gaben 0,5323 Grm. CO_2 und 0,1540 Grm. H_2O.

	I.	II.
C =	66,69	66,98
H =	7,70	7,89.

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_7H_{10}O_2$, welche verlangt:

$$C = 66,66\,\% \text{ und } H = 7,93\,\%.$$

Die Salze der Säure sind grösstentheils löslich in Wasser und krystallisiren gut.

Das Calciumsalz $(C_7H_9O_2)_2Ca$ wurde durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt und krystallisirte aus wässriger Lösung in feinen Nadeln.

0,2828 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,0547 Grm. CaO, entsprechend 13,79 % Ca; die Formel $(C_7H_9O_2)_2Ca$ verlangt 13,79 % Ca.

Das Baryumsalz $(C_7H_9O_2)_2Ba$ wurde durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in Form einer an Seife erinnernden Masse aus und zerfällt nach langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure in kleine, schuppenförmige Krystalle.

0,2008 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1199 Grm. $BaSO_4$ oder 35,10 % Ba, während die Verbindung 34,88 % Ba enthält.

Das Silbersalz, obgleich es constanter, als die Salze der ersten zwei Säuren ist, konnte dessenungeachtet nicht dargestellt und analysirt werden. Der beim Vermischen von Lösungen von Silbernitrat und von Ammoniaksalz der Säure entstehende Niederschlag schwärzt sich rasch schon

Digitized by Google

beim Waschen unter Verbreitung eines den Acetylenkohlenwasserstoffen eigenen Geruches. Das Salz ist, wenn auch wenig, in Wasser löslich; in Alkohol löst es sich leicht bei schwachem Erwärmen. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade wird ein Silberspiegel erhalten.

Auf Grund des Mitgetheilten ist die Formel der Säure $C_7H_{10}O_2$ und ihre Struktur entspricht derjenigen der Butylacetylencarbonsäure:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \equiv C - COHO.$$

Folglich muss die Struktur des Natriumderivates:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CNa$$

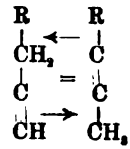
sein und die Reaction des Natriums mit Methylpropylacetylen wird sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$3\ CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH + 2\,Na = 2\ CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CNa + C_6H_{12}$$

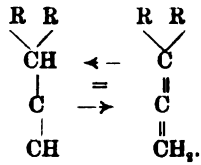
Schliesslich kann ich noch mittheilen, dass ich auch aus Dimethylacetylen eine Aethylacetylencarbonsäure dargestellt habe. Diese Säure bildet lange, nadelförmige Krystalle, ist leicht löslich in Wasser, schmilzt bei 50° und erstarrt wieder bei 48°.

Wenn man die obigen Mittheilungen mit den Resultaten der Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene zusammenstellt, so ist klar, dass wir es hier mit einer Umwandlung zu thun haben, welche gerade umgekehrt ist der im ersteren Falle beobachteten. Monosubstituirte Acetylene, welche sich beim Erhitzen mit weingeistigem Alkali zu bisubstituirten Acetylenen und zu unsymmetrisch bisubstituirten Allenen isomerisiren, werden regenerirt, wenn man auf die letzteren Produkte metallisches Natrium und darauf Wasser einwirken lässt. Diese doppelte Umwandlung kann allgemein in folgender Weise ausgedrückt werden:

Digitized by Google

1.


und

2.


St. Petersburg, im März 1888.

Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids.[1])

(Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Weddige.)

III. Ueber Benzazimid;

von

Hermann Finger.

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Orthodiamine der Benzolkohlenwasserstoffe entsteht eine Classe stickstoffreicher Körper, die P. Griess zuerst mit dem Namen „Azimide" bezeichnet hat.

Genannter Forscher giebt dem einfachsten Repräsentanten derselben, erhalten aus o-Phenylendiamin, die Constitutionsformel $C_6H_4\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\!\!>\!NH$, indem er auf das von ihm studirte Verhalten der orthosubstituirten Uramidobenzoësäuren Bezug nimmt.[2])

Der angeführten Auffassung haben sich namentlich

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 36, 141.

[2]) Ber. 15, 1878.

Digitized by Google

Zincke und Lawson[1]) bei ihren zahlreichen Untersuchungen über Amidoazoverbindungen und Azimide angeschlossen.

Ihr gegenüber steht die zuerst von Kekulé ausgesprochene Vermuthung, dass Bildung und Eigenschaften der Azimide auf eine innere Diazoamidobindung zurückzuführen seien, wie dies die Formel $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\ \diagdown\\ N=N\end{smallmatrix}$ ausdrückt. E. Nölting und A. Abt[2]) glauben für die Richtigkeit dieser Anschauung ausschlaggebende Beweise gefunden zu haben.

Der von Ladenburg aufgestellten dritten Azimidformel $R\begin{smallmatrix}\diagup N\\ \| \\ -N\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ ist späterhin keine Berücksichtigung mehr zu Theil geworden.

In einer vorläufigen Mittheilung[3]) hatten A. Weddige und ich die kurze Beschreibung eines aus o-Amidobenzamid und salpetriger Säure erhaltenen Azimids gegeben und hierfür die rationelle Formel $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO-NH\\ |\\ N=N\end{smallmatrix}$ aufgestellt.

Ein Name der so constituirten Verbindung war damals noch nicht in Vorschlag gebracht; dem Vorgange Zincke's folgend, möchte ich dieselbe als „Benzazimid" bezeichnen.

Herr Weddige hatte die Freundlichkeit, mir das betreffende Arbeitsgebiet zu überlassen, und ich bin nun in der Lage, folgende Mittheilungen zu machen.

Benzazimid. — Wie genannten Orts beschrieben, bildet sich dieser Körper durch die Einwirkung salpetriger Säure auf das Amid der o-Amidobenzoësäure nach folgender Formelgleichung:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CONH_2\\ NH_2\end{smallmatrix} + NOOH = C_6H_4\begin{smallmatrix}CONH\\ |\\ N=N\end{smallmatrix} + 2H_2O.$$

Eine rationelle Darstellungsweise ist kurz folgende:

3 Grm. Anthranilamid werden in wenig Salzsäure ge-

[1]) Ann. Chem. **240**, 110; es findet sich hier ausführlichere Litteratur.

[2]) Ber. **20**, 2999.

[3]) Dies. Journ. [2] **35**, 262.

Digitized by Google

löst, und nach Verdünnung auf 60—80 Ccm. die berechnete Menge salpetrigsaures Natron, gleichfalls in Lösung, zugegeben; nach kurzer Zeit scheidet sich das Azimid in Gestallt feiner, verfilzter Nädelchen ab. Zur Reindarstellung krystallisirt man aus heissem Wasser um; auch Alkohol und Benzol sind in der Wärme gute Lösungsmittel. Das so erhaltene Benzazimid stellt feine, schwach rosa gefärbte Nädelchen oder, aus Benzol krystallisirt, silberglänzende Blättchen dar. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt die Substanz bei 200° sich zu bräunen und schmilzt bei 211°—212° unter völliger Zersetzung; erhitzt man rasch auf dem Platinblech, so tritt unter Abgabe eines bräunlichen Rauches Verpuffung ein.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

1. 0,2300 Grm. gaben 0,0743 Grm. H_2O und 0,4820 Grm. CO_2, entsprechend 3,59 % Wasserstoff und 57,15 % Kohlenstoff.

2. 0,1388 Grm. gaben 0,0462 Grm. H_2O und 0,2915 Grm. CO_2, entsprechend 3,69 % Wasserstoff und 57,28 % Kohlenstoff.

3. 0,0929 Grm. gaben 22,5 Ccm. Stickstoff bei 766 Mm. Druck und 15°, entsprechend 28,59 % Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_5ON_3$	1.	2.	3.
C = 57,14 %	57,15	57,28	—
H = 3,40 „	3,59	3,69	—
N = 28,57 „	—	—	28,59
O = 10,88 „	—	—	—
99,99 %			

Das Benzazimid hat vorwiegend saure Eigenschaften; concentrirte Salzsäure nimmt in der Kälte die Verbindung zwar auf, scheidet sie jedoch auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab.

Ebenso verhält sich auch Ammoniakflüssigkeit, die ziemlich leicht löst, beim Verdunsten jedoch das Azimid in langen, bräunlichen Nadeln vom alten Schmelzpunkt wieder abgiebt. Glatt wird die Substanz von Natronlauge, auch kohlensaurem Natron, aufgenommen. Zur Darstellung der Natriumverbindung ist diese Methode nicht rathsam, da beim Eindampfen mit überschüssigem Alkali Zersetzung eintritt.

Digitized by Google

Benzazimidnatrium erhält man am besten auf folgende Weise: Das Azimid wird mit einer, auch in der Wärme zur Lösung nicht ausreichenden Menge Alkohol übergossen, hierzu auf dem Wasserbade die berechnete Quantität Natron in concentrirt alkoholischer Lösung zugegeben; es tritt eine momentane Lösung der Substanz ein, worauf dann das Natriumsalz in gelblichen Blättchen sich rasch abscheidet. Es ist in Alkohol schwer, sehr leicht in kaltem Wasser löslich; beim Erhitzen für sich oder Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure verpufft es.

Die Analyse zeigt, dass ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt ist.

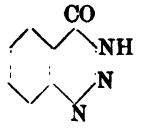
0,0913 Grm. gaben 0,0371 Grm. SO_4Na_2, entsprechend 13,16 % Natrium.

Berechnet für $CH_4\begin{matrix}CON.Na\\ \diagdown\\ N=N\end{matrix}$:		Gefunden:
Na	13,6	13,16.

Benzazimidsilber $\left(C_6H_4\begin{matrix}CONAg\\ |\\ N=N\end{matrix}\right)$ wird durch Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung des Azimids als weisser, käsiger Niederschlag erhalten. Beim Verdunsten des Ammoniaks scheiden sich noch kleine Nädelchen ab. In Wasser scheint die Silberverbindung ganz unlöslich zu sein; beim Erhitzen schmilzt sie und verpufft dann ziemlich energisch.

Benzazimidkupfer, in analoger Weise aus essigsaurem Kupfer gewonnen, bildet einen gelatineartigen, sehr schwer filtrirbaren Niederschlag; beim Trocknen erhält man eine dunkelgrüne, klebrige Kruste.

Von den Versuchen zur Aufklärung der Constitution des Benzazimids sind einige bis jetzt resultatlos geblieben; sie sollen jedoch hier Erwähnung finden, da nach Beschaffung neuen Materials ihre Wiederholung stattfindet. Die Formel des Benzazimids



Digitized by Google

führt leicht zu einem Vergleich mit Derivaten des Chinolins oder Chinazolins, und es liegt dann der Gedanke nah, wie bei diesen die Substituirung des Carbonylsauerstoffs durch zwei Atom Chlor zu versuchen, respective sogleich das Produkt der Abspaltung von Salzssäure von der Formel $C_6H_4\begin{matrix} CCl=N \\ | \\ N=N \end{matrix}$ zu erhalten; bis jetzt war eine günstige Einwirkung von Chlorphosphor noch nicht zu erzielen.

Wie schon erwähnt, zeigt die Imidgruppe wohl in Folge der benachbarten Stellung zum Carbonyl, ziemlich aciden Charakter; die aus Benzazimidnatrium und Acetylchlorid versuchte Gewinnung eines Acetylderivates stiess daher auf bis jetzt nicht überwundene Schwierigkeiten. Chlorkohlensäureäther scheint mit dem Azimid eine wohlcharakterisirte Verbindung zu liefern; die geringe Menge des erhaltenen Produktes erlaubte jedoch noch keine nähere Untersuchung. Befriedigende Ergebnisse bei Oxydations- und Reductionsversuchen stehen gleichfalls noch aus. Glücklicher war ich bei der Erzielung von Spaltungsprodukten durch Einwirkung von Säuren und Alkalien. Da die so gewonnenen Ergebnisse mit den bei den Alkylazimiden erhaltenen Resultaten übereinstimmen, so mag erst eine Beschreibung letzterer und der zu ihrer Darstellung nöthigen Ausgangsmaterialien folgen.

Die Alkylazimide lassen sich, wie dies auch schon früher erwähnt[1]), auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Einmal bilden sie sich aus dem Benzazimidnatrium durch Einwirkung vom Jodalkyl, dann aus Orthoamidobenzalkylamiden und salpetriger Säure in analoger Weise, wie das bei dem Azimid selbst der Fall ist:

$$C_6H_4\begin{matrix} CONHR' \\ NH_2 \end{matrix} + NOOH = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix} CONR' \\ | \\ N=N \end{matrix}.$$

Methylbenzazimid. Zur Darstellung desselben aus Benzazimidnatrium wird dieses mit der berechneten Menge alkoholischen Jodmethyls im Rohr auf 110° erhitzt. Nach

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 262.

Digitized by Google

dem Eindampfen des Röhreninhaltes auf dem Wasserbade wird das gebildete Jodnatrium mit Wasser ausgezogen, und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bequemer und vortheilhafter arbeitet man nach der zweiten Methode: Zu der ziemlich concentrirten Lösung des o-Amidobenzmethylamids in Salz- oder Salpetersäure fügt man die berechnete Menge salpetrigsaures Natron in Wasser unter Schütteln: auch hier vermeidet man grössere Portionen auf einmal in Angriff zu nehmen. Nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei weicher, schwachgelb gefärbter Nadeln des Methylazimids; weitere kleine Mengen desselben erhält mau noch aus den Mutterlaugen durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Methylderivat ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, unter welchem es anfänglich zusammenschmilzt. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung scheidet den Körper beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln oder seltener in kleinen Rhomboëdern ab.

Das Methylbenzazimid scheint grösstentheils unzersetzt zu sieden und sublimirt in weichen, weissen Nadeln; es tritt hierbei, wie auch beim Lösen in heissem Wasser, ein angenehmer, ätherartiger Geruch auf.

Im Roth'schen Schmelzpunktsapparat[1]) vorsichtig erhitzt, beginnt die Masse gegen 115° zu erweichen und ist bei etwa 123° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

1. 0,2600 Grm. gaben 0,0115 Grm. Wasser und 0,5699 Grm. Kohlensäure, entsprechend 4,54 % Wasserstoff und 59,77 % Kohlenstoff.

2. 0,1233 Grm. gaben 27,3 Ccm. Stickstoff bei 769 Mm. Druck und 16°, entsprechend 26,13 % Stickstoff.

3. 0,0675 Grm. gaben 15 Ccm. Stickstoff bei 737 Mm. Druck und 9°, entsprechend 25,91 % Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_8H_7ON_3$	1.	2.	3.
C = 59,63 %	59,77	—	—
H = 4,34 „	4,54	—	—
N = 26,08 „	—	26,13	25,91
O = 9,94 „	—	—	—
99,99 %			

[1]) Es wurden sämmtliche Sehmelzpunkte hierin bestimmt.

Digitized by Google

Concentrirte Salzsäure löst das Methylbenzazimid leicht, Zusatz von Wasser fällt die Verbindung unverändert wieder aus.

Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden, auch scheint die Bildung eines Jodmethyladditionsproduktes unter gewöhnlichen Umständen nicht von statten zu gehen.

Aethylbenzazimid. — Das zu seiner Darstellung nöthige o-Amidobenzäthylamid $C_6H_4\overset{CONHC_2H_5}{\underset{NH_2}{|}}$ wird, wie die sämmtlichen Homologen seiner Reihe, aus Anthranilcarbonsäure (Isatosäure) und dem entsprechenden Amin, hier Aethylamin, gewonnen:

$$C_6H_4\overset{CO}{\underset{NCOOH}{|}} + NH_2C_2H_5 = CO_2 + C_6H_4\overset{C_2H_5}{\overset{|}{CONH}}\underset{NH_2}{}$$

Isatosäure wird mit Alkohol zum Brei angerührt, und die berechnete Menge alkoholisches Aethylamin zugegeben. Zur Reinigung kocht man die erhaltene Reactionsmasse mit Alkohol und Thierkohle.

Nach Verdampfen des Alkohols zieht man den Rückstand mit heissem Ligroin aus. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Amid, eine weisse Gallerte aus, die zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum getrocknet wird. Benzol scheidet in der Kälte die gelöste Verbindung in Blättchen oder federartigen Nadeln ab, denen jedoch eine klebrige Substanz hartnäckig anhaftet. Der Schmelzpunkt wurde zu 104°—105° gefunden; vorher findet Erweichen statt.

Mangel an einem günstigen Krystallisationsmittel liess eine völlige Reinigung des Amids nicht zu, so dass die Stickstoffbestimmungen etwas zu niedrig ausfielen.

1. 0,0884 Grm. gaben 12,8 Ccm. Stickstoff bei 20° und 758 Mm. Druck, entsprechend 16,52 %.

2. 0,0858 Grm. gaben 12,6 Ccm. Stickstoff bei 22° und 753 Mm. Druck, entsprechend 16,48 %.

3. 0,1410 Grm. gaben 21,8 Ccm. Stickstoff bei 26,5° und 757 Mm. Druck, entsprechend 16,99 %.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{11}ON_2$	1.	2.	3.
N = 17,07 %	16,52	16,48	16,99.

Digitized by Google

Zur Ueberführung in das Azimidderivat wird der Körper in derselben Weise behandelt, wie dies bei dem Methylabkömmling beschrieben ist.

Aethylbenzazimid scheidet sich anfangs in öligen Tropfen, später in weichen Nadeln ab. Alkohol, Aether. Chloroform und heisses Wasser lösen leicht; letzteres dient zum Umkrystallisiren der Verbindung. Sie schmilzt nach starkem Erweichen gegen 70° und scheint unzersetzt zu sieden. Der niedere Schmelzpunkt lässt sie weniger gut sublimiren. Wie dem Methylazimid ist ihr ein angenehmer. ätherartiger Geruch eigenthümlich.

Die folgenden Stickstoffbestimmungen bestätigten die Zusammensetzung $C_9H_9ON_3$.

1. 0,1150 Grm. gaben 23,9 Ccm. Stickstoff bei 22° und 758 Mm Druck, entsprechend 23,48 %.
2. 0,0859 Grm. gaben 18 Ccm. Stickstoff bei 21° und 758 Mm. Druck, entsprechend 23,79 %.

Die Theorie verlangt 24 %.

Von weiteren Versuchen in der Aethylreihe musste wegen Mangels an Material abgesehen werden. Es lässt sich wohl ein Verhalten erwarten, welches dem der Methylverbindung völlig entspricht.

Spaltungsprodukte des Azimids und Methylazimids durch Alkalien und Säuren.

Gelegentlich der Beschreibung des Benzazimidnatriums wurde angeführt, dass überschüssiges Alkali zersetzend auf das Azimid einwirke. Methylbenzazimid wird von Kalilauge schon in der Kälte unter Gasentwicklung angegriffen. Zur Ausführung des Versuchs erhitzt man Benzazimid oder die Methylverbindung mit starker Alkalilauge, bis die anfangs sehr lebhafte Stickstoffentwicklung nachzulassen beginnt. Aus der erkalteten Lösung fällt Essigsäure lange, weiche Nadeln eines Körpers, der Mineralsäuren gegenüber die Rolle einer Base spielt, seinen sonstigen Eigenschaften nach sich jedoch als Säure zu erkennen giebt.

Bei vorsichtiger Sublimation erhält man weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 145°—146°; rasches Erhitzen bewirkt

Digitized by Google

unter Zersetzung die Bildung öliger Tröpfchen, die durch Geruch und Chlorkalkreaction leicht als Anilin erkannt werden. Das ganze Verhalten berechtigt zu der Annahme, dass der so erhaltene Körper „Orthoamidobenzoësäure" sei. Der sichere Beweis wurde durch die Analyse des sehr charakteristischen Kupfersalzes geführt. Nach dem Ausfällen desselben mit essigsaurem Kupfer zerlegt man zur Reinigung mit Schwefelwasserstoff und wiederholt die Fällung.

0,3368 Grm. Salz gaben beim Glühen 0,0788 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 18,67 % Kupfer; theoretisch berechnen sich 18,85 %.

Der durch Kalilauge bewirkten Spaltung lässt sich durch folgende Gleichungen Ausdruck geben:

1. $$C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N=N\end{matrix} + H_2O = N_2 + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}$$

und

2. $$C_6H_4\begin{matrix}CONCH_3\\|\\N=N\end{matrix} + 2H_2O = N_2 + CH_3OH + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}.$$

Methylalkohol selbst wurde nicht nachgewiesen, jedoch liess sich in beiden Fällen ein geringer Kohlensäuregehalt der Kalilauge feststellen.

Nach einer wesentlich andern Richtung hin verläuft die Einwirkung heisser Salzsäure auf das Azimid und Methylazimid. Starke Salzsäure löst, wie schon erwähnt, die beiden Körper in der Kälte ohne Veränderung auf; erhitzt man, so kann auch hier die Bildung von Stickstoff beobachtet werden. Die Reaction verläuft am besten im Einschmelzrohr bei 120°—130°. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich Druck, der Inhalt ist zu einer schwach rosa gefärbten Krystallmasse erstarrt. Die Gase, über Barytwasser aufgefangen, lassen sich als ein Gemenge von Stickstoff und wenig Kohlensäure erkennen. In den vom Krystallmagma abfiltrirten Mutterlaugen zeigt bei Anwendung von Benzazimid Nessler's Reagens das Vorhandensein von Ammoniak an; Methylbenzazimid liefert Methylamin, an der Carbylaminprobe und dem Platindoppelsalz leicht erkennbar.

0,2257 Grm. Platinsalz gaben 0,0925 Grm. Platin, entsprechend 40,98 %. Methylammoniumplatinchlorid enthält 41,3 % Platin.

Digitized by Google

Die rückständige Krystallmasse lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren; ein geringer Theil ist mit Wasserdämpfen flüchtig und kann auf Grund der Eisenchloridreaction bei sauren Eigenschaften als Salicylsäure[1]) angesprochen werden. Der nicht flüchtige Theil des Gemenges ist chlorhaltig. Sublimirbarkeit, der Schmelzpunkt von 139°—140,5°, sowie sonstige Eigenschaften zeigen, dass Chlorsalylsäure vorliegt.

Die Verbrennung ergab bei Anwendung von 0,1707 Grm. 0,0489 Grm. Wasser und 0,3343 Grm. Kohlensäure, entsprechend 3,18 % Wasserstoff und 53,41 % Kohlenstoff.

Berechnet für $C_7H_5ClO_2$:	Gefunden:
C = 53,7 %	53,41
H = 3,19 „	3,18.

Die Bildung der angeführten Produkte findet Erklärung durch die Gleichungen:

1. $C_6H_4\begin{matrix}CO-NH\\ \diagup\\ N=N\end{matrix} + H_2O + HCl = N_2 + NH_3 + C_6H_4ClCOOH.$

2. $C_6H_4\begin{matrix}CO-NCH_3\\ \diagup\\ N=N\end{matrix} + H_2O + HCl = N_2 + NH_2CH_3 + C_6H_4ClCOOH.$

Als Nebenreaction:

3. $C_6H_4\begin{matrix}CO-NH\\ \diagup\\ N=N\end{matrix} + 2H_2O = N_2 + NH_3 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\ \\ COOH\end{matrix}.$

Die theoretische Anwendung der so gefundenen Resultate zur Beurtheilung der von mir gebrauchten Azimidformel mag am Schluss dieser Abhandlung folgen.

Versuche zur Darstellung eines isomeren Benzazimids.

Bei vorliegender Arbeit war die Absicht vorhanden, den dem Benzazimid isomeren Körper der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CO\,N\\ \diagdown\\ N-N\\ H\end{matrix}$, resp. seine Alkylderivate aus den Orthoalkylamidobenzamiden zu gewinnen; es war dann ein directer Beweis der für das

[1]) Bei einem unter etwas andern Umständen angestellten zweiten Versuch hatten sich grössere Mengen derselben gebildet.

Digitized by Google

Benzazimid gegebenen Formel erbracht. Ist nun auch die Herstellung eines solchen Körpers noch nicht gelungen, so hat doch die Untersuchung einige bemerkenswerthe Resultate geliefert.

Von den zu gedachtem Versuch nöthigen Alkylamidobenzamiden hat Weddige[1]) das Methylderivat aus Anthranilamid und Jodmethyl erhalten; die Darstellung der Aethylverbindung erfolgt in analoger Weise.

Aethylamidobenzamid $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHC_2H_5\end{matrix}$. — Anthranilamid wird mit der berechneten Menge alkoholischen Jodäthyls etwa $1^1/_2$ Stunde im Rohr auf 100° erhitzt; man lässt dann noch zweckmässig 12 Stunden in der Kälte stehen.

Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedickt, und das jodwasserstoffsaure Salz mit Ammoniak zerlegt. Beim Absaugen des Niederschlags scheidet sich im Filtrate eine anfangs ölige, später erstarrende Masse ab, die jedenfalls das bei Gelegenheit zu beschreibende Diäthylderivat darstellt.

Der Schmelzpunkt des aus heissem Wasser umkrystallisirten Aethylderivats liegt bei 128°—129°. Die Ausbeuten sind wie die des Methylderivates wenig befriedigend.

Analyse:

0,1295 Grm. gaben 19,3 Ccm. Stickstoff bei 21° nnd 758 Mm. Druck, entsprechend 16,92 %; berechnet sind 17,07 %.

Nitrosomethylamidobenzamid. — Behandelt man Methylamidobenzamid in derselben Weise, wie dies bei den isomeren Amidobenzalkylamiden beschrieben ist, mit salpetriger Säure, so erhält man das zugehörige Nitrosamin:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHCH_3\end{matrix} + NOOH = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N{-}CH_3\\|\\NO\end{matrix}.$$

Dasselbe scheidet sich rasch in weisslichen Nadeln ab; aus heissem Alkohol erhält man glänzende, schwach gelbe Prismen: heisses Wasser giebt beim Erkalten das Nitrosamin

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 152.

Digitized by Google

in glänzenden Blättchen ab. Im Schmelzröhrchen erweicht die Substanz gegen 145° und ist bei 149° völlig geschmolzen; wenig darüber hinaus erhitzt, zersetzt sie sich langsam.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,1662 Grm. gaben 0,3288 Grm. Kohlensäure und 0,0823 Grm. Wasser, entsprechend 53,95 % Kohlenstoff und 5,49 % Wasserstoff.

2. 0,1575 Grm. gaben 32 Ccm. Stickstoff bei 21° und 762 Mm. Druck, entsprechend 23,19 % Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_9N_3O_2$	1.	2.
C = 53,63 %	53,95	—
H = 5,03 „	5,49	—
N = 23,46 „	—	23,19
O = 17,93 „	—	—
100,05 %		

Aethylnitrosoamidobenzamid, ganz ebenso gewonnen, bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, matte, schwach gelb gefärbte, prismatische Nadeln, die gegen 110° schmelzen. Aethyl- und Methylverbindung geben beide in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Farbenreaction.

Stickstoffbestimmung:

0,1134 Grm. gaben bei 8° und 749 Mm. Druck 20,8 Ccm. Stickstoff, entsprechend 21,83 %; die Theorie verlangt 21,76 %.

Der Versuch, durch Wasserabspaltung die Nitrosoverbindungen in Körper vom Typus $C_6H_4\begin{matrix}CO\,N\\ \|\\ N-N\\ \|\\ R'\end{matrix}$ überzuführen, wurde bei dem leichter zugänglichen Methylderivat vorzugsweise angestellt.

Erhitzen der Substanz für sich, mit Glycerin oder alkoholischem Chlorzink führt nicht zum Ziel. Acetylchlorid liefert eine ölige Base, deren geringe Menge eine nähere Untersuchung noch nicht ermöglichte.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten gegen Salzsäure, und zwar nimmt die Reaction bei Anwendung wässriger oder alkoholischer Säure einen wesentlich verschiedenen Verlauf.

Nach O. Fischer und E. Hepp[1]) erleiden gewisse, in

[1]) Ber. 19, 2991 u. 20, 1247.

Digitized by Google

der Amingruppe substituirte Nitrosoamine der aromatischen Reihe insofern durch kalte alkoholische Salzsäure eine Umwandlung, als die Nitrosogruppe in den Kern wandert und dort die p-Stellung zum Aminrest einnimmt. Die Behandlung des Methylnitrosoamidobenzamides mit Salzsäure in alkoholischer Lösung gestattet es nun, die erste Phase des von genannten Forschern beobachteten Processes festzuhalten, nämlich die Abspaltung salpetriger Säure:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\CNO\\|\\CH_3\end{matrix} + HOH = NOOH + C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHCH_3\end{matrix}.$$

Zur Ausführung des Versuchs übergiesst man 1 Grm. der Nitrosoverbindung mit 30°—40° Grm. absolutem Alkohol und leitet einen raschen Strom gasiger Salzsäure bis zu erfolgter Lösung ein; starkes Erwärmen vermeidet man. Schon zu Anfang der Operation lässt die Jodstärkereaction das Auftreten salpetriger Säure erkennen. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens saugt man zur möglichsten Entfernung überschüssiger Salzsäure einen starken Luftstrom längere Zeit hindurch; das salzsaure Salz des Methylamidobenzamids schlägt sich hierbei als gelbes, sandiges Krystallpulver nieder. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base lässt sich aus heissem Alkohol in prächtigen Tafeln erhalten, die jedoch durch Spuren einer fremden Substanz schwach grün gefärbt sind; der Schmelzpunkt lag bei 158° —160°.

Stickstoffbestimmung:

0,1900 Grm. gaben 30 Ccm. Stickstoff bei 14° und 749 Mm. Druck.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N = 18,67 %	18,30.

Hat man die Lösung beim Einleiten von Salzsäure erwärmt, so scheidet sich das Methylderivat in nur geringen Mengen und stark verunreinigt ab; beim Neutralisiren macht sich ein starker Geruch geltend, der dem des oben beschriebenen Methylbenzazimids sehr ähnlich ist.

Nach der gemachten Beobachtung lag es nahe, das Verhalten des Nitrosoamins gegen wässrige Salzsäure zu prüfen; die Untersuchung lieferte ein überraschendes Resultat.

Digitized by Google

Wird Nitrosomethylanthranilamid mit einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge concentrirter Salzsäure übergossen, so beginnt auch hier die Entwicklung salpetriger Säure sofort. Directer Zusatz von Ammoniak scheidet den grössten Theil der Nitrosoverbindung unverändert wieder ab. Lässt man die Lösung in der Kälte stehen, so schlägt sich nach mehreren Stunden eine gelbe, krümlige Masse nieder; dieselbe wird nach dem Absaugen mit concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt giebt schon an reines Wasser unter intensiver Grünfärbung Salzsäure ab; rascher vollzieht sich die Spaltung mit Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man grüne Nädelchen, die beim Trocknen sich stark verfilzen. Die Grünfärbung der Substanz konnte leicht den Glauben erwecken, dass hier sich die Umlagerung zur p-Nitrosoverbindung vollzogen habe, allein das Ausbleiben der Liebermann'schen Reaction und die nicht ganz zutreffenden Analysen geben eher der Vermuthung Raum, dass ein complicirter Condensationsprocess stattgefunden hat. Untersuchungen mit neuem Material werden hoffentlich bald eine Erklärung des interessanten Vorgangs geben. Erwähnen will ich noch, dass der fragliche Körper sich auch bei Anwendung alkoholischer Salzsäure in sehr geringen Mengen bildet.

Das Aethylnitrosoamin wird von Salzsäure bedeutend rascher angegriffen, und scheint hier die Zersetzung leicht weiter zu greifen.

Theoretischer Rückblick.

Das Resultat vorliegender Arbeit giebt den Beweis, dass die Einwirkung salpetriger Säure auf Orthodiamine auch dann zu Azimidbildung führt, wenn das eine Amidradical nicht mehr direct mit dem Kern verbunden ist.

Die Aufstellung der angewendeten Constitutionsformel ist auf Grund folgender Erwägungen geschehen:

Die Bildung eines und desselben Methylazimids aus Amidobenzmethylamid und Benzazimidnatrium fordert den

Digitized by Google

Schluss[1]), dass die Imidgruppe an das Carbonylradical gebunden sei; es ergiebt sich dann von selbst, dass die Bindung der Stickstoffatome die einer inneren Diazoamidoverbindung ist. Der Bildung des Azimids lässt sich leicht die eines Diazochlorids vorausgehend denken:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix} + NOOH + HCl = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\N=NCl\end{matrix}$$

und

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH.H\\N=N.Cl\end{matrix} = HCl + C_6H_4\begin{matrix}CONH\\|\\N=N\end{matrix}.$$

Das ganz dem einer echten Diazoverbindung gleiche Verhalten des Azimids gegen Salzsäure berechtigt wohl ferner zu der Annahme, dass eine Umlagerung im Sinne der Griess'schen Formel hier nicht stattgefunden hat. Absolute Gewissheit wird die gegebene Anschauung dann gewinnen, wenn aus dem Methylnitrosoamidobenzamid durch Wasserabspaltung ein dem Methylbenzazimid isomerer Körper der Formel $C_6H_4\begin{matrix}CON\\|\\N=N\\|\\CH_3\end{matrix}$ gewonnen ist.

Die Untersuchung der beschriebenen Körperclasse wird fortgesetzt.

Leipzig, im Januar.

---

[1]) Siehe A. Weddige u. Finger, ferner E. Nölting u. A. Abt a. a. O.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

VIII. Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen;

von

C. Willgerodt.

Die nachfolgende Arbeit wurde von mir bereits im Jahre 1884 ausgeführt und war auf der Naturforscherversammlung zu Magdeburg[1]) Gegenstand eines Vortrages. Die Veranlassung zu derselben war die Absicht, aromatisch alkylirte primäre bis tertiäre Hydroxylamine der Formeln

$$X.O.NH_2,\ (XO)_2:N.H,\ (XO)_3:N$$

zu erzeugen. Bei den bis jetzt ausgeführten Versuchen sind dergleichen Körper nicht entstanden; die Jodstickstoffarten wirkten vielmehr immer jodirend auf die Phenole ein, indem sie sich mit denselben umsetzten. Der Lauf der Reaction lässt sich beispielsweise durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$C_6H_5(OH) + JNH_2 = C_6H_4J(OH) + NH_3$$
$$C_6H_5(OH) + J_2N = C_6H_2J_3(OH) + NH_3$$

Die Beweisführung, dass sich bei der Behandlung von Carbolsäure mit Jodstickstoff Ammoniak regenerirt, ist schwierig und gefährlich, weil der Jodstickstoff lange ausgewaschen und vom Ammoniak befreit werden muss. Bei dieser Operation wird nun aber der Jodstickstoff sehr empfindlich, so dass er selbst bei vorsichtigem Arbeiten unter Wasser zu explodiren vermag. Da Wunden, veranlasst durch explodirenden Jodstickstoff, schwierig heilen, so ist zu rathen, bei der Wiederholung dieser Versuche mit der grössten Vorsicht zu Werke zu gehen. Zur Verminderung der Explosionen wurde der Jodstickstoff auf Leinwandfilter gebracht, die etwas über den Rand des Trichters hervorragten, und ausgewaschen. Die von Ammoniak befreite Substanz

[1]) Tagebl. d. 57. Vers. d. Nat. u. Aerzte zu Magdeburg S. 304.

Digitized by Google

versenke man gleich mit dem Filter in die alkoholisch-wässrige Kaliumphenolatlösung und trage sie nicht in kleinen Portionen mit Hülfe harter Spatel in dieselbe ein. Sobald das Filter von der rasch reagirenden Flüssigkeit benässt wird, scheint keine Explosion mehr eintreten zu können: ich habe zum wenigsten keinen Unfall zu verzeichnen. Die Umsetzung geht prompt unter starker Ammoniakentwicklung von statten. Nachdem dies constatirt worden war, hatte es selbstverständlich keinen Zweck mehr, mit den gefährlichen ausgewaschenen Verbindungen zu arbeiten: die Phenolatlösung wurde mit dem so leicht erhältlichen Gemisch von Jodstickstoff und Ammoniak versetzt. Schliesslich wurde auch dieser Weg der Darstellung der Jodphenole verlassen und in der Weise gearbeitet, dass gepulvertes Jod in alkoholisch-wässrig-ammoniakalische Phenollösungen eingetragen wurde. Es ist wohl anzunehmen, dass sich in diesem Falle die Jodirung auf zweierlei Weisen vollzieht: erstens mit Hülfe des sich bildenden Jodstickstoffes, zweitens direct mit dem Jode selbst.

Ueber die Resultate, die ich schon vor 4 Jahren mit Hülfe gedachter Jodirungsmethoden erzielte, berichte ich kurz folgendermassen:

Behandelt man eine alkoholisch-wässrige Kaliumphenolatlösung mit fertig gebildetem Jodstickstoff, so erhält man als Hauptprodukt der Reaction Trijodphenol vom Schmelzp. 155°, nebenbei aber auch einen Körper, der in langen Nadeln krystallisirt und bei 73° schmilzt, es kann dies wohl nur p-Jodphenol sein, dessen Schmelzpunkt, als bei 64°—66° liegend, angegeben wird.

Bei der Jodirung wässrig-alkoholisch-ammoniakalischer Phenollösungen mit Jodpulver entsteht scheinbar als Hauptprodukt o-Jodphenol, ausser diesem entstehen aber jodhaltige Verbindungen vom Schmelzp. 71°, 130°, 143° und 156°, Substanzen, die zum Theil noch nicht vollständig gereinigt worden sind, die aber von vorn herein ein Gemisch von p-Jodphenol, Trijodphenol und sehr wahrscheinlich auch von Dijodphenolen repräsentiren.

Wässrig-alkoholische Lösungen von β-Naphtolkalium

Digitized by Google

liefern mit Jodstickstoff vorzüglich Monojod-β-naphtol; dasselbe wird nach beendigter Reaction aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in Form eines dunklen Peches erhalten. Alkoholisch-wässrig-ammoniakalische β-Naphtollösungen liefern beim Eintragen von Jodpulver ebenfalls Monojod-β-naphtol, welches sich zunächst als dunkles Oel abscheidet; durch Destillation mit Wasserdämpfen, oder durch fractionirtes Lösen und Krystallisiren aus wässrigem Alkohol lässt sich dasselbe rein darstellen.

Das Monojod-β-naphtol krystallisirt in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 100° liegt; es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, dazu auch in alkalischen Lösungen, ist aber fast unlöslich in Wasser; mit Wasserdämpfen ist die Verbindung flüchtig.

Da diese Verbindung auch von Medola[1]) auf anderem Wege dargestellt und als o-β-Jodnaphtol erkannt wurde, so ist dieselbe von mir nicht genauer studirt worden.

Beim Jodiren des β-Naphtols nach meiner Methode können ausserdem Nebenprodukte auftreten, wovon das eine in Nadeln krystallisirt und bei 223° schmilzt; das andere dagegen ist ein amorpher, weissgrauer Körper.

Um die Brauchbarkeit meiner Jodirungsmethode zu erproben, habe ich Hrn. Kornblum veranlasst, Phenole mit Hülfe derselben zu jodiren; über die fast vollendete Arbeit werde ich später mit demselben eingehend berichten, heute will ich nur die von uns erzielten Resultate kurz aufführen. Wir haben das Monojodthymol in grösserem Massstabe dargestellt und bewiesen, dass die bei 69° schmelzende Verbindung der Formel $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{:4:}{C_3H_7}\underset{3:6}{(OH)J}$ entspricht. Sie liefert einen bei 52° schmelzenden Aethyläther und einen bei 71° schmelzenden Essigsäureester; der Schmelzpunkt des Pikrinsäure-monojodthymoläthers liegt bei 155° und der der Benzoësäure bei 95°.

Das o-Kresol liefert Dijod-o-kresol vom Schmelzp. 69,5°; das p-Kresol dagegen führte zu den bereits bekannten

---

[1]) Journ. chem. soc. 47, 525.

Digitized by Google

Mono- und Dijodparakresolen, die zuerst durch Schall[1]) und Dralle bekannt wurden.

Mit den Untersuchungen derjenigen Körper, welche bei der gedachten Jodirung aus Metakresol entstehen, sind wir beschäftigt.

Freiburg i. B., im Mai 1888.

IX. Vorläufige Mittheilungen zur Kenntniss der Hydrazine;

von

C. Willgerodt.

Wie ich bereits mitgetheilt habe, bilden sich bei der Einwirkung von a-m-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin unter geeigneten Umständen zwei in physikalischer Hinsicht verschiedene Körper, die zu denselben Derivaten[2]), nämlich zum Dinitrosoazobenzol und Dinitroazobenzol führen. Die feste dieser Verbindungen, erhalten durch Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Dinitrochlorbenzol und Phenylhydrazin, ist mit Sicherheit als ein symmetrisches Dinitrophenyl-phenylhydrazin erkannt; die syrupöse Flüssigkeit dagegen, die aus denselben Ausgangsmaterialien mehrere Male in der Wärme erhalten worden ist, später aber als solche mit Hülfe alkoholischer Lösungen nicht wieder rein gewonnen werden konnte, lieferte bei der Verbrennung Zahlen, die auf Nitrosonitrophenylphenylhydrazin hindeuteten. Dass dieser Körper indessen nicht vorliegen kann, dafür spricht sein Uebergang in Dinitroazobenzol beim Oxydiren mit Quecksilberoxyd; denn die Annahme, dass die Nitrosogruppe der Verbindung in alkoholischer Lösung durch das Oxyd zur Nitrogruppe oxydirt wird, ist unzulässig. Die Entstehung genannten Abkömmlings der Schmiere könnte nun noch auf zweierlei Art erklärt werden: 1. In der syrupösen Flüssig-

[1]) Ber. 17, 2533.

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 350 ff.

Digitized by Google

keit befindet sich festes symmetrisches Dinitrophenylphenylhydrazin in Lösung vor, 2. die Schmiere repräsentirt eine Modification jener Verbindung. Da es uns niemals gelungen ist, den festen symmetrischen Körper durch Lösen in Alkohol oder Aether bleibend zu verflüssigen, so wird die Annahme, dass der Syrup die feste Verbindung als solche gelöst enthalte, hinfällig, und es steigert sich die Wahrscheinlichkeit: bei der Einwirkung von *α*-Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin bilden sich unter geeigneten Umständen zwei verschiedene symmetrische Dinitrophenyl-phenylhydrazine.

Sollte sich diese, aus den angegebenen Versuchen abgeleitete, bis jetzt noch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellte Thatsache durch weitere sorgfältige Arbeit als richtig erweisen, dann wären wir gezwungen, unsere Theorie über die Hydrazine, sowie aller derjenigen Verbindungen, in welchen mehrere Stickstoffatome direct mit einander verknüpft sind, in einem ähnlichen Sinne zu erweitern, wie die der Kohlenstoffverbindungen durch die Hypothesen von Le Bel und van t'Hoff, die erst, besonders durch die hervorragenden Arbeiten von J. Wislicenus und nach ihm durch die Veröffentlichungen von V. Meyer zum Allgemeingut der Chemiker geworden sind. Lieferte das Phenylhydrazin zwei symmetrische, geometrisch isomere Dinitrophenylderivate, dann könnte wohl kaum noch ein Zweifel darüber obwalten, dass unsere Wissenschaft später drei isomere a-m-Dinitrophenyl-phenylhydrazine zu verzeichnen haben würde, da sich zu den beiden symmetrischen Verbindungen auch noch eine unsymmetrische gesellen müsste.

Nimmt man an, dass das Stickstoffatom inmitten eines Doppeltetraëders ruht, und dass seine in den Verbindungen stets zur Geltung gelangenden drei Hauptaffinitäten nach den Ecken des gleichseitigen Dreiecks gerichtet sind, in dem die beiden Tetraëder zusammenstossen, während die beiden Nebenaffinitäten, wie sie z. B. zur Bildung der Salze des Ammoniaks und seiner Abkömmlinge dienen, nach den beiden übrig bleibenden Ecken hin functio-

Digitized by Google

niren, solassen sich die angedeuteten Isomeriefälle des Phenylhydrazins ganz einfach erklären.

Zum Verständniss der vorstehenden Hypothese sei angegeben, dass das fünfwerthige Stickstoffatom, Ammoniak, Salmiak etc. den folgenden Formelsymbolen entsprechen könnten:

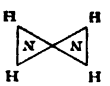
Stickstoff.

Ammoniak.

Salmiak.

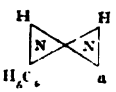
Da indessen der Stickstoff in Hydrazinen und Azoverbindungen, die allein in dieser Arbeit in Betracht zu ziehen sind, stets dreiwerthig auftritt, so soll derselbe, der Einfachheit halber, bei den nun folgenden Erörterungen in den geometrisch zur Anschauung zu bringenden Formeln durch das beistehende Symbol (gleichseitiges Dreieck) wiedergegeben werden.

Das Hydrazin, die Azogruppe, die drei isomeren Monosubstitutionsprodukte des Phenylhydrazins entsprechen darnach den folgenden Formeln:



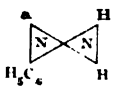
Hydrazin.

Azogruppe.



gleichseitig

diagonal



unsymmetrisches

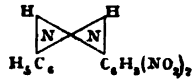
symmetrisches

a-Phenylhydrazin.

Aus den gegebenen räumlichen Formeln erhellt, dass die symmetrischen, geometrisch isomeren a-m-Dinitrophenylphenylhydrazine zu denselben Derivaten zu führen vermögen:

Digitized by Google

I. II.



können liefern:

Dinitroazobenzol.

und

Dinitrosoazobenzol.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterworfen sein, dass, wenn die Verbindungen I und II existiren, der Körper I derjenige sein dürfte, der sich am leichtesten durch Oxydation in Azoverbindungen überführen lassen würde. In dem Augenblicke, in welchem die einseitig gelagerten Wasserstoffatome weg oxydirt würden, müssten sich die frei werdenden Stickstoffvalenzen neutralisiren und die Stickstoffatome mit einer Seite aneinander legen. Läge dagegen bei der Oxydation die Formel II vor, so müsste durch Drehung des einen Systems oder durch Rotiren beider Systeme in entgegengesetzter Richtung die diagonale Stellung der Wasserstoffatome in die der gleichseitigen verwandelt werden, wenn durch die Oxydation dieselben Azoverbindungen erzielt werden sollen.

Ob eine solche Drehung in allen Fällen statt haben muss, ist bis jetzt nicht vorauszusehen und muss experimentell festzustellen gesucht werden. Meines Erachtens sind immerhin diagonal symmetrische, geometrisch isomere monoalkylirte Phenylhydrazine von solcher Stabilität denkbar, dass eine Drehung der Systeme nicht stattfindet. Die Oxydation solcher Körper dürfte durch jene Eigenschaft erschwert oder unmöglich gemacht werden; sollte sie indessen ohne Drehung der Systeme eintreten, so könnten nur neue Oxydationsprodukte erwartet werden.

Am Schlusse dieser vorläufigen Mittheilung angelangt, unterlasse ich es nicht, noch mitzutheilen, dass es mir jetzt gelungen ist, die oben in Rede stehende syrupöse Flüssig-

Digitized by Google

keit, das vermeintliche zweite symmetrische a-m-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, mit Sicherheit darzustellen, so dass ich binnen kurzer Zeit die wahre Natur derselben zu ergründen vermag. Bringt man kalte ätherische Lösungen des a-m-Dinitrochlorbenzols und des Phenylhydrazins zusammen, so gelangt man stets zu der syrupösen und nicht zu der festen Verbindung.[1])

Nach dieser Erkenntniss habe ich mit Hrn. Menge Parallelversuche mit anderen Nitrohalogenbenzolen und Phenylhydrazin angestellt, und wir haben bereits gefunden, dass das a-o-Dinitrobrombenzol, in kalter alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin vereinigt, zu dem in rothen Nadeln krystallisirenden, bei 165° schmelzenden Nitrobromphenylphenylhydrazin der Formel $C_6H_3\underset{1}{Br}(\underset{4}{NO_2}).(\underset{3}{NH})_2.C_6H_5$ führt (die Analyse desselben wurde bereits ausgeführt). Dieses Hydrazin liefert beim Kochen mit Eisessig ein in weissen Nadeln auftretendes, bei 124° schmelzendes Nitrosobromazobenzol $C_6H_3Br(NO).N=N—C_6H_5$ (C, H, N und Br der Verbindung sind bereits bestimmt worden).

Bei der Oxydation des Nitrobrombydrazobenzols mit Quecksilberoxyd entsteht sehr leicht das entsprechende Nitrobromazobenzol, welches in rothen Nadeln krystallisirt, und bei 103,5° schmilzt.

Besonders interessant für mich war nun aber die Wahrnehmung, dass das a-o-Dinitrobrombenzol in kalter ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin, wie das a-m-Dinitrochlorbenzol einen Syrup liefert, mit dessen Untersuchung wir beschäftigt sind. Wir haben denselben noch nicht analysirt, haben aber constatirt, dass derselbe weder durch Kochen mit Eisessig in Nitrosobromazobenzol, noch durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Nitrobromazobenzol übergeführt werden kann. Durch Analyse dieses dickflüssigen Körpers, sowie durch Feststellung seiner Molekulargrösse mit Hülfe

[1]) Um keiner Täuschung anheimzufallen, studire ich augenblicklich die Einwirkung des Aethers auf Hydrazine ohne jeden Zusatz, da sich bei meinen Versuchen ergeben hat, dass sich dieselben in ätherischer Lösung ziemlich schnell bräunen.

Digitized by Google

der Raoult'schen[1]) Methode werden wir festzustellen suchen, ob auch in diesem Falle an einen symmetrischen, geometrisch-isomeren Körper gedacht werden kann.

Aehnlich wie beim Phenylhydrazin scheint sich die Sache auch bei den Tolylhydrazinen zu gestalten. Versuche, ausgeführt von den Herren Menge und O. Mayer, lehren, dass das o- und p-Tolylhydrazin bei der Behandlung mit kalten alkoholischen Lösungen von Pikrylchlorid, a-m-Dinitrochlorbenzol, a-o-Dinitrochlor- und -brombenzol zu den entsprechenden Hydrazinen und über diese zu den gewünschten Derivaten führen. Mit den Reactionen genannter Ausgangsmaterialien in kalten ätherischen Lösungen sind wir beschäftigt.

Auf mehr Schwierigkeiten ist Hr. Walter gestossen, Nitrohalogenhydrazine, Nitrohalogenazobenzole, sowie Nitrosohalogenazobenzole zu erhalten oder doch in einander überzuführen. Selbst bei sehr vorsichtig ausgeführten Reactionen in der Kälte haben wir bereits in mehreren Fällen gleich goldglänzende Verbindungen von so hohen Schmelzpunkten erhalten, dass wir des Glaubens sind, dass in diesen Körpern schon die Nitrosohalogenazobenzole und keine Hydrazine mehr vorliegen, eine Annahme, die dadurch unterstützt wird, dass sich jene Substanzen nicht mit Quecksilberoxyd oxydiren lassen.

Da wir die schönen neuen Verbindungen noch nicht analysirt haben, so unterlassen wir es jetzt darüber weiter zu berichten; wir werden nach vollendeter Arbeit darauf zurückkommen.

Freiburg i. B., im Mai 1888.

---

[1]) Diese Methode gedenken wir ausserdem noch auf alle diejenigen für diese Arbeit in Betracht kommenden Substanzen anzuwenden, deren Molekulargrössen zweifelhaft erscheinen könnten.

Digitized by Google

X. Ueber die Constitution des Benzols und die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne;

von

Ad. Claus.

Auf Grund seiner neueren Untersuchungen über die Terephtalsäure und ihre Hydro-Additionsderivate mit zwei, vier und sechs Atomen Wasserstoff gelangt auch v. Baeyer[1]) zu dem Resultat, dass von den jetzt gebräuchlichen Benzolformeln nur noch meine Diagonalformel, als dem eigenthümlichen Verhalten des Benzols Rechnung tragend, in Betracht kommen kann. Allein schliesslich glaubt er doch auch diese Formel verwerfen zu müssen, weil die Constitution der Dihydroterephtalsäure nach seiner Ansicht in keiner Weise mit ihr in Einklang zu bringen sei. — Um die Entstehung dieser Verbindung, welche nach seinen Untersuchungen die beiden addirten Wasserstoffatome in Orthostellung enthält, interpretiren zu können, kommt v. Baeyer auf die schon früher einmal von Kekulé angedeutete, aber sogleich wieder aufgegebene Hypothese von der Dreiwerthigkeit des Kohlenstoffs im Benzol zurück, und indem er dieselbe mit den meiner Diagonalformel zu Grunde liegenden Anschauungen combinirt, sucht er eine neue Formel für die Constitution des Benzols zu entwickeln, die er zum Unterschied von der Diagonalformel mit der, wohl der Bezeichnung „centrale Bindung“ dieser entlehnten, Benennung: „centrische Formel“ bezeichnet wissen will! — Was man sich aber als die wesentliche, massgebende Grundlage dieser neuen Formel vorzustellen hat, und wie sich eigentlich v. Baeyer selbst dieselbe denkt, darüber dürfte man zu einer präcisen und klaren Auffassung auch mit dem besten Willen nicht aus seinen theoretischen Deductionen gelangen können, und darum scheinen mir dieselben einer etwas eingehenderen

[1]) Ann. Chem. 245, 120 ff.

Digitized by Google

Besprechung zu bedürfen; um so mehr, als in ihnen manche Anschauungen ohne weiteres zur Beweisführung benutzt sind, vor deren Anwendung nicht nur, sondern vor deren Discussion, ja vor deren Berührung sich bis jetzt die Chemiker ganz allgemein gescheut haben.

Zunächst sagt v. Baeyer S. 122, durch die sich immer mehr einbürgernde Anwendung räumlicher und mechanischer Vorstellungen in der Chemie sei heute die Schwierigkeit, die Dreiwerthigkeit des Kohlenstoffatoms zu erklären, gehoben, freilich dürfe man sich nicht vorstellen, dass im Benzol die sechs vierten Valenzen im gewöhnlichen Sinne in Freiheit seien. — Abgesehen davon, dass man doch nicht zugleich annehmen kann, ein Kohlenstoffatom ist dreiwerthig und hat doch — einerlei in welchem Sinn — eine freie vierte Valenz, sondern dass man bei der letzteren Annahme doch nur von einem dreiwerthig functionirenden, seiner Anziehungstheilung nach aber immer vierwerthigen Atom reden darf, kann ich auch in der Anwendung räumlicher und mechanischer Vorstellungen, so sehr ich dieselben sonst für bestimmte Zwecke schätze, nicht das Mittel zur Beseitigung der gedachten Schwierigkeit anerkennen. Und dass dem so ist, dass man auf diesem Weg nicht so leicht zu einer klaren Vorstellung gelangt, dafür hat Baeyer in seinen folgenden theoretischen Erörterungen den schlagendsten Beleg geliefert. Denn nach denselben sollen die sechs Kohlenstoffatome in Folge der Anziehung ihrer freien Valenzen so gedreht sein, dass die letzteren ihrer Richtung nach in die Ebene des Ringes nach innen zu fallen und sich dort gegenseitig so paralysiren können, dass sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen! — Liegt nun aber schon an und für sich in der Idee, dass einerseits die Kohlenstoffatome mit nur je drei Valenzen wirksam sein, oder, wie Baeyer geradezu sagt, nur dreiwerthig sein sollen, dass andererseits aber gerade ihre vierten freien Valenzen durch ihre Anziehung die Lage der Kohlenstoffatome bedingen, also doch zur Wirkung kommen sollen, ein directer Widerspruch, so ist weiter gar nicht zu verstehen, was man sich unter dem „sich gegenseitig paralysiren“ der

Digitized by Google

vierten Valenzen Anderes, als ein gegenseitiges Ausgleichen ihrer Anziehung — das ist also ein Binden der Valenzen — vorstellen soll. Damit aber steht dann wieder die im weiteren von v. Baeyer gegebene neue Bezeichnung, die das Wesentliche seiner ganzen Vorstellungsweise ausdrücken soll, die Bezeichnung von der „durch die centrale Lage bedingten Passivität der ungebundenen Valenzen" im schroffsten Gegensatz.

Man sieht, dieser Versuch v. Baeyers, eine neue Formel für das Benzol mit neuen Begriffen zu entwickeln, hat zu keinem glücklichen Ergebniss geführt. Und dass im Grund schliesslich auch die Ansicht v. Baeyer's über die Constitution des Benzols trotz seiner gegentheiligen Versicherung auf nichts anderes hinausläuft, als auf meine Diagonalformel mit dem Begriff der centralen Bindung, das geht so recht deutlich aus seiner S. 126 entwickelten Anschauung von den mechanischen Beziehungen im Benzol hervor. „Man findet", sagt hier v. Baeyer wörtlich, „durch das Modell des Benzols in mechanischer Beziehung zwei Gruppen von Kräften ausgedrückt, welche im entgegengesetzten Sinn wirken, nämlich einerseits die centralen Valenzen, welche . . . . . , und andererseits die peripheren, welche . . . . . Im Benzol halten sich diese Kräfte das Gleichgewicht u. s. w." — Wie man mit dieser Vorstellung den Begriff der Passivität der centralen Valenzen vereinigen will, ist mir unerfindlich. Dass beide Arten von Valenzen wirken, dass sie also beide zur Geltung kommen, ist hier ausdrücklich zugegeben, und da die peripheren Valenzen diese Wirkung auf den mechanischen Zusammenhalt des Kohlenstoffrings im Benzol selbstverständlich im gegenseitig gebundenen, ausgeglichenen Zustand ausüben, so wird man logischer Weise für die centralen Valenzen nicht annehmen können, dass sie die, der Richtung nach wohl entgegengesetzte, dem Wesen nach aber gleichartige Wirkung im unverbundenen Zustande ausüben sollen. Aber auch abgesehen davon, wie man sich überhaupt irgend einen Effect auf den für die chemischen Beziehungen in Betracht kommenden Zusammenhang des Benzolkernes durch irgend

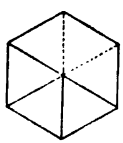
Digitized by Google

eine Valenz hervorgebracht denken will, ohne dass diese chemisch in Thätigkeit, d. h. ohne dass sie gebunden ist, kann ich mir nicht vorstellen. — Man gelangt also bei genauer und consequenter Verfolgung gerade dieser Deductionen v. Baeyer's direct und unweigerlich zu der Diagonalformel mit der centralen Bindung; und es wird nun leicht sein, zu erläutern, dass auch die Entstehung solcher Additionsprodukte, die sich durch Anlagerung von zwei einwerthigen Atomen oder Atomgruppen an den Benzolring in Orthostellung bilden, nach meiner Formel eben aus der Natur der centralen Bindung ihre einfachste und selbstverständlichste Erklärung findet.

Wenn man sich nämlich auch die centrale Bindung im Benzolkern ursprünglich aus dem Ausgleich der vierten Valenzen je zweier in Parastellung zu einander stehender Kohlenstoffatome hervorgegangen vorstellt und vorstellen kann, so darf man daraus nicht weiter folgern, dass in der perfect gewordenen centralen Bindung nun auch blos der einfache Zusammenhang der drei in Parastellung zu einanderstehenden Kohlenstoffpaare repräsentirt sei: Im Gegentheil ist vielmehr dadurch, dass sich die drei durch die Diagonalen ausgedrückten Bindungen in einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte getroffen haben, eine Verschmelzung — wenn ich so sagen darf — dieser drei Anziehungsausgleichungen bewirkt worden, derart, dass nun alle sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns vermittelst der Aufwendung je einer sogenannten Valenz, also durch die centrale Bindung, in einer directen, gemeinschaftlichen Verbindung mit einander stehen, und hierin findet das eigenartige Wesen der centralen Bindung seine präcise Definition, dass durch Aufwendung je einer Valenz jedes Kohlenstoffatom des Benzolringes nicht nur mit einem Kohlenstoffatom — wie bei den gewöhnlichen Bindungen — sondern zugleich mit allen fünf anderen Kohlenstoffatomen des Benzolkernes in directe chemische Verbindung getreten ist, indem die sechs Valenzen in einem Punkt ihre gemeinschaftliche Ausgleichung finden. — Es wird nicht nöthig

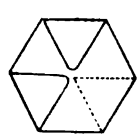
Digitized by Google

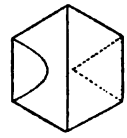
sein, diese Anschauung im Einzelnen und des Nähern hier zu verfolgen, um zu verstehen, dass nun, wenn unter theilweiser Lösung dieser centralen Bindung eine Addition von zwei einwerthigen Atomen oder Resten an das Benzol erfolgt, nicht immer gerade die von zwei in Parastellung zu einander stehenden Kohlenstoffatomen herrührenden Valenzen dazu in Anspruch genommen werden müssen: Von den sechs im Mittelpunkt des Benzolkernes ausgeglichenen centralen Valenzen können nach dieser Vorstellung vielmehr ebenso gut zwei Valenzen, welche zwei zu einander orthoständigen Kohlenstoffatomen angehören, für die Addition verwendet werden; ja es ist hiernach sogar die Möglichkeit vorauszusehen, dass am Benzolkern auch eine Addition an zwei metaständigen Kohlenstoffatomen erfolgen kann. — Ohne diese letztere Möglichkeit, zu deren Heranziehung vor der Hand noch keine thatsächlich nachgewiesene Reaction Veranlassung bietet, hier zunächst weiter in Betracht zu ziehen, mögen zur Erläuterung der ortho- und para-ständigen Additionen noch die folgenden kurzen Betrachtungen dienen. Veranschaulicht man sich die erstere in dem folgenden Schema I, indem man die zur Addition verwendeten centralen Valenzen durch punktirte Linien bezeichnet:



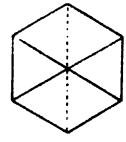
so sieht man: dem von der centralen Bindung bleibenden Rest ist das Gleichgewicht entzogen, und die zur gegenseitigen Ausgleichung gebliebenen vier centralen Valenzen werden sich leicht in zwei gewöhnliche, das heisst nur zwischen je zwei Kohlenstoffatomen bestehende, Bindungen combiniren, und zwar können sie das in zweierlei Weisen, wie es die beiden folgenden Figuren II u. III zum Ausdruck bringen:

Digitized by Google



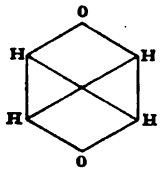


das heisst, nach Figur II wird ein Ring mit zwei doppelten peripheren Bindungen, nach Schema III ein solcher mit einer doppelten und einer diagonalen Bindung erzeugt werden können: Ob zugleich mit der orthoständigen Addition eine Umlagerung des Restes der centralen Bindung im Sinn eines der beiden letzten Schemen stets erfolgen muss, oder ob Derivate von dem, dem Schema I entsprechend gebundenen Kern existiren können, darüber muss eine Meinungsäusserung vor der Hand noch verschoben werden. Etwas anders stellt sich das Verhältniss, wenn die Addition durch zwei paraständige (um eine kurze Bezeichnung zu gebrauchen) Valenzen besorgt wird; der dann bleibende Rest der centralen Bindung repräsentirt zwei diagonale Bindungen, wie es das folgende Schema IV veranschaulicht:

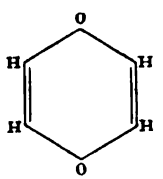


und da unter diesen Umständen in diesem Rest der centralen Bindung das Gleichgewicht nicht gestört ist, so muss es mehr als wahrscheinlich erscheinen, dass, wenn nicht alle, so doch die meisten auf dem Wege der Paraaddition entstandenen Benzolderivate sich auf den nach diesem Schema IV construirten Kohlenstoffring zurückführen lassen; für das Chinon z. B. wird man in keiner anderen Weise einen, allen seinen Eigenschaften besser Rechnung tragenden Ausdruck finden können, als ihn die folgende Formel V repräsentirt:

Digitized by Google



In dem Chinon haben wir nicht mehr eine wirklich aromatische, aber doch eine den aromatischen Verbindungen in allen Eigenschaften noch sehr nahe, jedenfalls näher als den fetten Körpern stehende Verbindung vor uns, die z. B. durch Wasserstoffaddidition ungemein leicht in das zu den aromatischen Verbindungen gehörige Hydrochinon übergeht; diesen Beziehungen giebt die Formel V in geradezu überraschender und einfacher Weise Ausdruck, denn nach ihr ist die für die aromatischen Verbindungen charakteristische und massgebende centrale Bindung aller sechs Kohlenstoffatome zwar nicht mehr vorhanden, dagegen ist eine ihr sehr nahestehende, viervalenzige centrale Bindung geblieben, durch welche genau so, wie es oben zur Charakteristik des Benzols für die Beziehungen der sechs Kohlenstoffatome ausgeführt wurde, vier Kohlenstoffatome des C_6-ringes in einer eigenthümlichen, gemeinschaftlichen Verbindung mit einander stehen, die sich sowohl zu zwei ortho- (und meta-), wie zu zwei para-ständigen Valenzenpaaren lösen kann. Während meine Formel also allen den Reactionen, auf welche man bisher die Strukturformel für das Chinon:



zu begründen pflegte, in gleich einfacher Weise, wie diese, Rechnung trägt, bietet sie, abgesehen von dem oben Gesagten, den wesentlichen Vortheil, dass sie die Ableitung der Nietzki-Kehrmann'schen secundären und tertiären

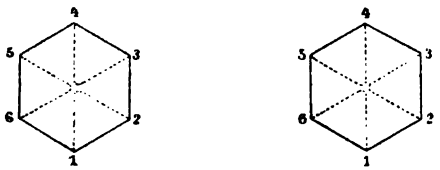
Digitized by Google

Chinone in gleich einfacher Weise gestattet, ohne die Annahme einer Verschiebung der Bindungen, wie sie Formel VI erheischt, zu erfordern. —

Mit den vorstehenden Erörterungen, so kurz zusammengedrängt dieselben auch sein mögen, scheint mir wenigstens vor der Hand, bis Controversen weiteres veranlassen, in genügender Weise dargethan zu sein, dass meine Diagonalformel mit dem für sie abgeleiteten Begriff der centralen Bindung in jeder Hinsicht Alles leistet, was man nach dem heutigen Stand unserer chemischen Kenntnisse zur Erklärung der Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate von einer Constitutionsformel für das Benzol verlangen muss und verlangen kann: Nur ein Punkt, wenn er sich eigentlich aus meinen obigen Deductionen auch schon von selbst ergiebt, dürfte hier noch mit einigen Worten ausdrücklich zu besprechen sein, schon allein aus dem praktischen Gesichtspuukt, weil durch seine besondere Betonung voraussichtlich der von mir geltend gemachten Anschauung manche Gegner erspart werden dürften. Dieser Punkt betrifft die Stellung, welche meine Diagonalformel der klassischen Kekulé'schen Benzolformel mit abwechselnder einfacher und doppelter Bindung der Kohlenstoffatome gegenüber einnimmt: einer Formel, der entgegen oder auch nur zu nahe zu treten, sich sicherlich viele Chemiker gescheut haben und scheuen aus Pietät vor den unschätzbaren Diensten, welche die mit dieser Formel in die Chemie eingeführten Anschauungen Jahrzehnte lang für die Entwicklung unserer Wissenschaft geleistet haben. — Während man nämlich bis jetzt die Diagonalformel, wie es scheint, stets als einen directen Gegensatz gegen die Kekulé'sche Formel bildend betrachtet hat, ist das nach den im Vorstehenden gegebenen Ausführungen nicht im entferntesten der Fall. Im Gegentheil schliesst die erstere, die Diagonalformel, die letztere in sich ein, sie ist eine Erweiterung, eine Verallgemeinerung derselben; die sechs centralen Valenzen sind in der centralen Bindung so ausgeglichen, dass sie unter Umständen auch als drei, zwischen je zwei orthoständigen Kohlenstoffatomen aus-

Digitized by Google

geglichene Bindungen zur Geltung kommen können; sie repräsentiren also in gewissem Sinne geradezu die doppelten Bindungen der Kekulé'schen Formel. Ja auch die von Kekulé zur Erklärung der Gleichheit für die beiderseitigen Orthostellungen jedes Kohlenstoffatoms des Benzolkerns angenommene Hypothese von dem Wechsel der doppelten und einfachen Bindung jedes Kohlenstoffatoms nach rechts und links kann in der Diagonalformel in der einfachsten und natürlichsten Weise ihren Ausdruck finden, wie es wohl auch ohne weitere Beschreibung die beiden folgenden Schemata zur Anschauung bringen:



Ich möchte diese Notiz nicht schliessen, ohne v. Baeyer meinen ganz besonderen Dank dafür auszusprechen, dass er mir durch seine Arbeit die Veranlassung zu dieser Klarlegung meiner Ansichten gegeben hat, zumal ich nicht verleugnen will, dass auch meine Anschauungen bei dieser Controverse selbst an Klarheit und Bestimmtheit gewonnen haben. Um so mehr bedauere ich es, dass ich mich noch gegen einen persönlichen Vorwurf, den mir v. Baeyer bei Gelegenheit der Besprechung meiner Diagonalformel entschieden ganz irrthümlicher Weise gemacht hat, energisch verwahren muss. v. Baeyer sagt nämlich in seiner wiederholt citirten Abhandlung S. 121 wörtlich: „Ogleich Claus in dem mir unbegreiflichen Irrthum befangen ist, dass seine Formel keine räumliche Bedeutung habe u. s. w."! Ich muss gestehen, als ich diesen Passus gelesen habe, bin ich mehr als erstaunt gewesen, denn dass ich so etwas überhaupt niemals wirklich ausgesprochen habe, weiss ich ganz bestimmt; aber auch eine Aeusserung, die zu einer derartigen irrigen Auffassung meiner Ansichten v. Baeyer

Digitized by Google

hätte veranlassen können, ist mir nicht erinnerlich, und ich bin sehr gespannt darauf, wie v. Baeyer seinen Vorwurf rechtfertigen will. Oder sollte v. Baeyer etwa meine, in den Berichten 20, S. 1423 gemachte Bemerkung, — in der ich gegenüber R. Meyer beweise, dass sich ein wesentlicher Unterschied für die Ortho- und Para-stellungen in der Diagonalformel auch ohne jede Beziehung zu einer räumlichen Vorstellung allein aus der Verschiedenheit der Atomverkettung herleiten lasse, — so falsch verstanden haben, obgleich doch in derselben Abhandlung sogar auf derselben Seite in den direct vorhergehenden Sätzen wiederholt von der räumlichen Anordnung des Benzolkernes im engeren Sinn sowohl, d. h. in Form des Octaëders, sowie von der Lagerung in der Ebene die Rede ist? Ebensowenig kann doch auch die in demselben Aufsatz S. 1425 gegen J. Thomsen gemachte Bemerkung, „dass ein Beweis für die räumliche Gruppirung der Kohlenstoffatome des Benzolkernes im Gegensatz zur Gruppirung derselben in einer Ebene nicht vorliege," Veranlassung zu der Meinung geben, ich hätte je von meinen Anschauungen räumliche (im allgemeinen Sinn) Vorstellungen ausgeschlossen. — Mir genügt sogar die Sentenz v. Baeyer's: „als ob man von Symmetrie sprechen könne, ohne damit räumliche Vorstellungen zu verbinden," nicht, meine Ansicht geht vielmehr dahin, dass man, auch ohne von Symmetrie zu sprechen, überhaupt nicht die Beziehung mehrerer Atome sich denken kann, ohne denselben auch eine räumliche Beziehung zu vindiciren.

Freiburg, Mai 1888.

Digitized by Google

Chemische Untersuchung der kleinen Schützenhofquelle zu Wiesbaden;

von

R. Fresenius.

Als 1885 das alte Gemeindebadhaus im Gemeindebadgässchen zu Wiesbaden abgebrochen wurde, fand sich an der Stelle, an welcher das neue Gemeindebadhaus steht, eine schon seit langer Zeit gefasste, aber gar nicht oder doch nur in untergeordnetem Maasse benutzte Quelle, welche zwar mit der von meinem Sohne, Prof. Dr. H. Fresenius, untersuchten, 30 Meter entfernten Schützenhofquelle in einem gewissen Zusammenhange steht, aber doch als besondere Quelle anzusehen ist. Dieselbe ist in das Gemeindebadgässchen geleitet worden. Man steigt zu dem Brunnen auf mehreren Treppenstufen hinab und kommt dann zu dem reichlich fliessenden Auslauf mit Ausgussschale aus Basaltlava.

Da von dem Wasser dieser Quelle jetzt ein umfassender Gebrauch gemacht wird, so unternahm ich im Auftrage des Gemeinderathes zu Wiesbaden eine eingehende Untersuchung dieses Thermalwassers, deren Resultate ich nachstehend mittheile.

Das Wasser der Quelle ist, abgesehen von zuweilen darin sich findenden, ganz vereinzelten Ockerflöckchen, klar. Seine Temperatur betrug am 20. August 1886, bei einer Luftwärme von 24,8°, 45,2°. Die Bestandtheile des Wassers sind die bekannten der Wiesbadener Thermen. Das specifische Gewicht fand ich bei 19° gleich 1,004827.

Da ich die Originalzahlen der Analyse bereits in den Jahrbüchern des Nassauischen Vereins für Naturkunde, Jahrgang 40 S. 1ff. mitgetheilt habe, und die analytischen Methoden dieselben waren, welche ich auch bei der 1885 ausgeführten Analyse des Kochbrunnens[1]) anwandte, so gebe

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 125.

Digitized by Google

ich hier nur die Zusammenstellung der Resultate und eine Vergleichung der Bestandtheile der drei neu untersuchten Thermen Wiesbadens: der kleinen Schützenhofquelle, der Schützenhofquelle und des Kochbrunnens.

Bestandtheile der kleinen Schützenhofquelle zu Wiesbaden.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	5,138331
Chlorkalium	0,155925
Chlorlithium	0,026319
Chlorammonium	0,014521
Chlorcalcium	0,591311
Bromnatrium	0,004010
Jodnatrium	0,000013
Schwefelsaurer Kalk	0,187989
„ Strontian	0,017933
„ Baryt	0,000431
Kohlensaurer Kalk	0,115566
Kohlensaure Magnesia	0,093822
Kohlensaures Eisenoxydul	0,002062
„ Manganoxydul	0,000842
Arsensaurer Kalk	0,000184
Phosphorsaurer Kalk	0,000035
Kieselsäure	0,051467
Summe	6,350761
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,101098
Kohlensäure, völlig freie	0,291557
Summe aller Bestandtheile	6,743416

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Rubidium, Caesium, Salpetersäure, Borsäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, Stickstoff, organische Substanzen, sämmtlich in sehr geringen Spuren.

Digitized by Google

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	5,138331
Chlorkalium	0,155925
Chlorlithium	0,026319
Chlorammonium	0,014521
Chlorcalcium	0,591311
Bromnatrium	0,004010
Jodnatrium	0,000013
Schwefelsaurer Kalk	0,137989
„ Strontian	0,017933
„ Baryt	0,000431
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,166415
„ kohlensaure Magnesia	0,142967
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,002844
„ „ Manganoxydul	0,001164
Arsensaurer Kalk	0,000184
Phosphorsaurer Kalk	0,000035
Kieselsäure	0,051467
Summe	6,451859
Kohlensäure, völlig freie	0,291557
Summe aller Bestandtheile	6,743416

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Siehe a β.

Digitized by Google

Vergleichende Zusammenstellung der in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile der kleinen Schützenhofquelle mit denen der Schützenhofquelle, wie des Kochbrunnens zu Wiesbaden.

Gehalt in 1000 Gewichtstheilen Wasser; die Carbonate als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	Kleine Schützenhofquelle, untersucht 1886 von R. Fresenius	Schützenhofquelle, untersucht 1879 von H. Fresenius	Kochbrunnen, untersucht 1885 von R. Fresenius
Chlornatrium	5,138331	5,154046	6,828976
Chlorkalium	0,155925	0,157510	0,182392
Chlorlithium	0,026319	0,025228	0,023104
Chlorammonium	0,014521	0,012340	0,017073
Chlorcalcium	0,591311	0,585858	0,627303
Bromnatrium	0,004010	0,002534	0,004351
Jodnatrium	0,000013	0,000028	0,000017
Schwefelsaurer Kalk	0,137989	0,134366	0,072480
„ Strontian	0,017933	0,020362	0,021929
„ Baryt	0,000431	0,000010	0,001272
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,166415	0,200873	0,306979[1])
„ kohlensaure Magnesia	0,142967	0,189695	0,270650
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,002844	0,003005	0,009283
„ „ Manganoxydul	0,001164	0,000928	0,001236
Arsensaurer Kalk	0,000184	0,000060	0,000225
Phosphorsaurer Kalk	0,000035	—	0,000028
Borsaurer Kalk	Spur	Spur	0,001039
Kieselsaure Thonerde	—	0,000401	—
Phosphorsaure Thonerde	—	0,000334	—
Kieselsäure	0,051467	0,050907	0,062714
Summe	6,451859	6,538485	8,431051
Kohlensäure, völlig freie	0,291557	0,308144	0,296600[1])
Stickgas	Spur	Spur	0,005958
Summe aller Bestandtheile	6,743416	6,846629	8,733609

[1]) Infolge eines Versehens bei der Berechnung der Analyse ist in der in diesem Journ. [2] **35**, 126 mitgetheilten Zusammenstellung der Bestandtheile des Kochbrunnens der doppelt kohlensaure Kalk zu hoch und die freie Kohlensäure zu niedrig angegeben, was ich hiermit berichtigend bemerke.

Digitized by Google

Ueber das Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcinol;

von

Arthur Michael.

Vor einiger Zeit[1]) wurde auf die Bildung des Methylumbelliferons durch Stehenlassen einer kalten Lösung von Resorcinol in alkoholischem Natriumacetessigäther, und ferner auf die Bildung eines fluorescirenden Körpers bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther hingewiesen. Der letzte Körper bildet sich allerdings beim mehrwöchentlichen Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther und Resorcinol in der Kälte, aber die Menge des Produktes ist verhältnissmässig gering, und die Reindarstellung desselben, wegen der gleichzeitigen Bildung von amorphen Nebenprodukten, sehr schwierig. Viel leichter und in reichlicher Menge, kann man die Verbindung erhalten, wenn man einer Lösung von Resorcinol in Acetessigäther, zu der man in der Kälte festes Natriumäthylat zugefügt hat, zehn Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, und zwar werden die Reagentien im äquivalenten Verhältniss angewendet. Man erhält ein reineres Produkt, wenn die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird, da das Gemisch sich leicht an der Luft oxydirt, wobei Nebenprodukte gebildet werden. Die Masse wird in Wasser gelöst, und die Lösung angesäuert, wobei die neue Verbindung sich ausscheidet. Man reinigt den Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, und erhält eine schöne, weisse, in Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 191° — 191,5° unter Zersetzung schmilzt. Der Körper löst sich in kaltem Wasser fast nicht, in heissem spärlich, ist leicht löslich in heissem Alkohol und mässig in kaltem.

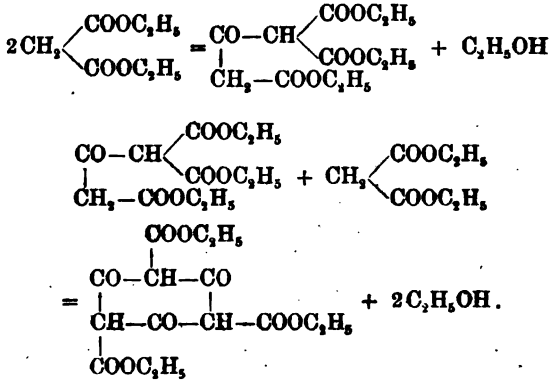
Die Lösung des Körpers in Alkalien besitzt eine sehr starke Fluorescenz, die besonders in verdünnter Lösung her-

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 454.

Digitized by Google

vortritt, und der Fluorescenz des β-Methylumbelliferons sehr ähnlich ist. Die Substanz zeigt ziemlich stark saure Eigenschaften, und wird nicht aus einer alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_8O_5$, sie unterscheidet sich daher von der des Methylumbelliferons durch den Mehrgehalt der Elemente von Kohlendioxyd. Die Constitution dieser Verbindung wurde in höchst einfacher Weise aufgeklärt, da sie beim Erhitzen auf einige Grade über ihren Schmelzpunkt quantitativ in Methylumbelliferon und Kohlendioxyd sich spaltet. Sie ist daher eine β-Methylumbelliferoncarbonsäure, eine Ansicht über die Constitution, welche durch die Eigenschaften des Körpers bestätigt wird.

Die Bildung eines solchen Körpers wird verständlich, wenn man die Untersuchung von v. Baeyer[1]) über die Einwirkung von Malonäther auf Natriummalonäther in Betracht zieht. v. Baeyer nimmt allerdings an, dass der Phloroglucintricarbonäther sogleich entsteht durch Alkoholaustritt aus 3 Mol. Malonäther, allein man ist gewiss berechtigt anzunehmen, dass intermediärer Acetontricarbonäther gebildet werde, und dass erst durch weitere Condensation desselben mit Malonäther das Phloroglucinderivat entstehe:

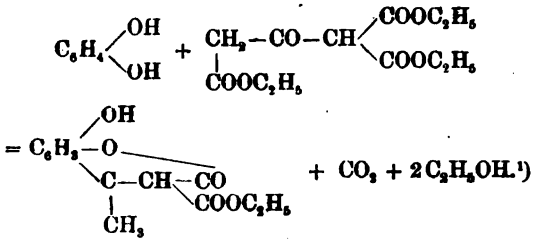


Die Bedingungen meines Versuches sind aber gerade der Bildung eines solchen intermediären Produktes günstig,

[1]) Ber. 1885, 3454.

Digitized by Google

und ferner wird der gebildete Ketonsäureäther sogleich mit dem Resorcinol sich vereinigen, wobei er der Einwirkung des Natriummalonäthers entzogen wird. Die Bildung der β-Methylumbelliferoncarbonsäure aus Acetontricarbonäther und Resorcinol ist offenbar der Bildung des Methylumbelliferons aus Acetessigäther und Resorcinol analog, nur findet hier Kohlendioxydabspaltung statt:

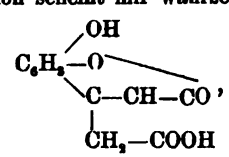


Die Bildung des Acetontricarbonäthers durch Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther in der Kälte ist gewiss nicht ohne Interesse, und ich habe einen Versuch angestellt, um den Körper zu isoliren. Es wurde Malonäther mit festem Natriumäthylat auf dem Wasserbad erhitzt, und in der That entsteht auf diese Weise eine kleine Menge eines hoch siedenden Oels, das vielleicht den Acetontricarbonäther repräsentirt; es wurde aber nicht weiter untersucht, da v. Baeyer die Fortsetzung seiner Versuche beabsichtigt.

Tufts College, Mass.

---

[1]) Diese Constitution scheint mir wahrscheinlicher als



obwohl man hierüber nur Vermuthungen anstellen kann.

Digitized by Google

Berichtigung.

In meiner kürzlich in diesem Journal[1]) abgedruckten II. Mittheilung über Jodphenolsulfonsäuren sind auf S. 337 Zeile 8 von unten die Worte „fast ausschliesslich" zu streichen, da in der Kälte in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von A. Hantke[2]) bei der Sulfonirung des Orthokresols in gewissen Mengen eine zweite Säure erhalten werden kann. Ihr Kaliumsalz lieferte beim Jodiren mit Jod und Jodsäure das a. a. O. S. 341 beschriebene schwer lösliche wasserfreie Kaliumsalz, und erklärt sich nunmehr die Beobachtung seiner Entstehung beim Jodiren des Kaliumsalzes der Orthokresolparasulfonsäure $[(OH)_1(CH_3)_2(SO_3H)_4]$ durch die Gegenwart einer geringen Menge des Isomeren. Wie ich mich inzwischen überzeugen konnte, liefert ganz reines, durchaus einheitliches Kaliumsalz der Parasulfonsäure keine Spur dieses zweiten Produktes, sondern lediglich orthojod-orthokresolparasulfonsaures Salz.

Fr. Kehrmann.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 334—342.

[2]) Ber. 20, 3209.

Digitized by Google

Zur Constitution des Natriumacetessigäthers;

von

Arthur Michael.

Vor einigen Jahren haben Conrad und Guthzeit[1]) den zuerst von Ehrlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther dargestellten Acetmalonsäureäther genauer untersucht, und fanden, dass weder mittelst Natriumäthylats noch Natriums ein Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen ist, da der Körper unter Gasentwicklung Zersetzung erleidet. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriummalonsäureäther dargestellte Methintricarbonsäureäther. Conrad und Guthzeit glaubten dieses von anderen substituirten Malonsäureäthern abweichende Verhalten durch das Vorhandensein von drei mit einem Kohlenstoff verbundenen negativen Radicalen erklären zu können. Seitdem hat aber Staller[2]) die Cyanacetessig- und Malonsäureäther und James[3]) und Elien[4]) den Diacetessigäther erhalten, und diese Körper geben nicht allein stabile Natriumderivate, sondern sie erweisen sich von bedeutend stärker saurer Natur als Acetessig- oder Malonsäureäther. Es schien mir, dass dieses abnorme Verhalten der Conrad-Guthzeit'schen Verbindungen eben in einer verschiedenen Constitution zu suchen war, und dass eine neue Untersuchung der Körper vielleicht Aufschlüsse über die viel discutirte Frage der Constitution des Natriumacetessigäthers liefern würde.

Der Acetmalonsäureäther ist vor Kurzem von Lange[5]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriummalonäther erhalten, und als identisch mit dem durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther dargestellten

[1]) Ann. Chem. **214**, 31.
[2]) Compt. rend. **95**, 142 u. 235.
[3]) Ann. Chem. **226**, 211.
[4]) Rec. chim. **3**, 255.
[5]) Ber. 1887, S. 1325.

Digitized by Google

Körper beschrieben worden. Es hat sich aber bald herausgestellt, dass die auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper eigentlich grundverschieden sind. Der aus Malonsäureäther dargestellte Körper repräsentirt den wirklich als ziemlich starke Säure wirkenden Acetylmalonsäureäther, während die aus Acetessigäther erhaltene isomere Verbindung neutral ist.

Es wurde der Carbäthoxylacetessigäther sowohl nach den Angaben von Conrad und Guthzeit als durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther, sowie auf das im trocknen Aether suspendirte, trockne Natriumsalz[1]), endlich auf das durch Einwirkung von granulirtem Natrium auf eine verdünnte ätherische Lösung von Acetessigäther darstellbare Natriumsalz gewonnen, und die dabei erhaltenen Produkte erwiesen sich als identisch. Der Aether siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, aber im Vacuum ganz ohne Zersetzung bei 127° unter 17 Mm. Druck (Oelbad 150°). Er ist unlöslich in concentrirter Natronlauge, und wird davon auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht zersetzt; ebenso wenig löst er sich in einer Lösung von Natriumcarbonat. Verdünnte Natronlauge löst ihn langsam in der Kälte auf, wobei der Körper in Aceton, Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Bringt man den Aether mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zusammen, so findet eine tiefgreifende Zersetzung statt, wobei Kohlensäure gebildet wird, wie dies schon Conrad und Guthzeit gefunden haben. Man kann den Aether durch Einwirkung von trocknem Natriumäthylat, bei sorgfältiger Abkühlung, in Accetessigäther zurückführen; es entsteht aber bei dieser Zersetzung nicht zuerst ein Natriumderivat des Aethers, sondern er zersetzt sich sogleich unter Bildung von Kohlensäure.

[1]) Man erhält dieses Salz, sowie den Natriummalonsäureäther, am besten durch allmählichen Zusatz von trocknem Natriumäthylat zu gut abgekühltem Acetessig- oder Malonsäureäther. Es wird darauf das Gemisch gut zusammengerieben und im Vacuum getrocknet, eine Operation, welche nur kurze Zeit braucht.

Digitized by Google

Zur Darstellung des Acetylmalonsäureäthers wurde genau nach den Angaben von Lange verfahren, indem man Acetylchlorid zu einem Gemisch von Natriummalonsäureäther mit wasserfreiem Aether allmählich zufliessen liess. Ein Versuch, das Produkt, wie Lange angiebt, unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, zeigte aber, dass eine bedeutende Zersetzung dabei stattfand; daher wurde es im Vacuum fractionirt. Es gelingt leicht, aus dem Reactionsprodukt zwei verschiedene Verbindungen zu isoliren: ein unter 17 Mm. Druck bei 120° (Oelbad 150°) siedendes Oel, welches der Acetylmalonsäureäther ist, und den bei 156° (17 Mm. Druck, Oelbad 185°) unzersetzt siedenden Diacetylmalonsäureäther, welcher beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke sich völlig zersetzt und ein Alkalien gegenüber neutrales Oel ist, welches aber bei längerem Stehen allmählich unter Kohlensäurebildung in Lösung geht. Der Acetylmalonsäureäther ist nicht allein durch seinen niederen Siedepunkt von dem Carbäthoxylacetessigäther verschieden, sondern erweist sich auch durch sein Verhalten gegen Alkalien und Natriumäthylat als ein echtes Derivat des Acetessigäthers. Er löst sich sofort in verdünnten alkalischen Lösungen auf, unter Bildung des leicht löslichen Salzes, und wird unverändert aus solchen Lösungen durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt; ist aber die alkalische Lösung sehr concentrirt, so bildet sich auch hier das Metallderivat, welches aber in sehr concentrirter Lauge schwer löslich ist und deshalb erst beim Verdünnen mit Wasser in Lösung geht. Man gewinnt das Natriumderivat sehr leicht durch Zusatz des Aethers zu einer alkoholischen Natriumäthylatlösung, wobei es in weissen, prismatischen Blättern von der Zusammensetzung $C_9H_{13}NaO_3$ herausfällt. Das Salz ist ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, und man erhält durch Säurezusatz zu der wässrigen Lösung desselben den unveränderten Aether. Die stark saure Natur des Acetmalonsäureäthers zeigt sich in seinem Verhalten gegen verdünnte Lösungen von kohlensauren Alkalien; er löst sich darin beim Schütteln allmählich und fällt durch Säurezusatz zu der Lösung unver-

Digitized by Google

ändert heraus. Das Vorhandensein eines Carbonyls in der Verbindung wurde bewiesen durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wobei im ersten Falle das halbflüssige Oxim, im letzteren das bei 119°—121° in weissen, prismatischen Blättern krystallisirende Azid von der Zusammensetzung $CH_3-CN_2HC_6H_5-CH(COOC_2H_5)_2$ gebildet wird.[1])

Da nach Conrad und Guthzeit der Methintricarbonäthyläther sich gegen Natrium und Natriumäthylat wie der Carbäthoxylacetessigäther verhält, so habe ich diesen Körper von Neuem untersucht, um sicher festzustellen, dass es ein leicht unter Kohlensäureabspaltung sich zersetzendes neutrales Oel ist. Es wurde zuerst der Aether durch Behandeln von Chlorkohlenäthyläther in der Kälte mit dem durch Einwirkung von granulirtem Natrium auf mit fünffachem Volumen trocknen Aethers verdünnten Malonäthyläther dargestellten Natriummalonäther gewonnen. Das Produkt wurde durch mehrfaches Fractioniren im Vacuum gereinigt und als farbloses, bei 137°—138° und 17 Mm. Druck (Oelbad 160°) ohne Zersetzung siedendes Oel erhalten, welches bald erstarrte und dann erst bei 28°—29° schmolz. Die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des Conrad-Guthzeit'schen Produktes überein, allein in seinen chemischen Eigenschaften verhält er sich gänzlich verschieden. Er löst sich sofort in verdünnten alkalischen Lösungen auf, unter Bildung des leicht löslichen Metallderivates, und wird durch Mineralsäuren unverändert aus solchen Lösungen gefällt; bei längerem Stehen der alkalischen Lösung findet aber allmählich eine Zersetzung des Aethers statt. Erhitzt man den Aether mit einem Ueberschuss von Kalilauge auf dem Wasserbad, so bilden sich Malonsäure, Alkohol und kohlensaures Kali. Mit concentrirter Natronlauge zusammengebracht, wird er in das Natriumsalz

[1]) Das Natriumderivat des Acetmalonäthers lässt sich unverändert bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren; erhitzt man es auf dem Wasserbade, so erleidet es eine Zersetzung, worüber später berichtet wird. Der Propionylmalonäther verhält sich gegen Alkalien und Natriumäthylat in ähnlicher Weise wie die Acetylverbindung.

Digitized by Google

übergeführt, welches man am besten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Natriumäthylat erhält, wobei das weisse, krystallinische Salz, $C_{10}H_{15}NaO_6$, nach kurzer Zeit herausfällt. Es löst sich in Wasser, und Zusatz von Mineralsäuren fällt den unveränderten Methintricarbonäther aus der Lösung. Wie der Acetmalonäther, so wird auch der Methintricarbonäther in verdünnten Lösungen von kohlensauren Alkalien gelöst, und daraus beim Ansäuern wieder unverändert gefällt.[1])

Um den Aethylmethintricarbonsäureäther zu erhalten, wurde das nach der Conrad-Limpach'schen Methode dargestellte Natriumsalz mit Jodäthyl behandelt, und, da nach längerem Stehen in der Kälte die Lösungen noch stark alkalisch reagirten, darauf einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch die Lösung neutral wurde. Aus dem Produkte konnte nur der Aethylmalonäthyläther gewonnen werden. Ebenso wenig gelang es Held[2]), aus dem Natriumcyanacetessigäther Homologe darzustellen, und analog erhielt James[3]) durch Behandeln von Natriumdiacetessigäther mit Jodmethyl nur den Methylacetessigäther. Der Grund dieser Erscheinung liegt einerseits darin, dass das Natrium in dem Methinderivate fester gebunden ist, als in dem entsprechenden Methylenderivate, und deshalb die Reaction erst bei höherer Temperatur sich vollzieht; andererseits darin dass bei dieser Temperatur die Methinverbindung, wegen der Anhäufung von negativen Gruppen, schon eine Zersetzung mittelst Natriumäthylates unter Abspaltung von Kohlensäure

[1]) Der Cyanacetessig- und der Cyanmalonester lösen sich in Natriumcarbonatlösungen. Da nach meinen Versuchen die Diacetessig-, Benzoylacetessig-, Benzoylmalon-, Acetylmalon- und Methincarbonacetyläther auch von Natriumcarbonatlösungen gelöst werden, so stehe ich nicht an, den folgenden Satz aufzustellen: Ein Körper, welcher Methin mit drei Säureradicalen verbunden enthält, löst sich in Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonaten, im Gegensatz zu Körpern, die Methylen mit zwei Säureradicalen enthalten und von solchen Lösungen nicht aufgenommen werden. Ich habe in der Literatur keine Angabe auffinden können, welche diesem Satz widerspricht.

[2]) Bull. 41, 331.

[3]) Ann. Chem. 226, 217.

Digitized by Google

erleidet, während mit den Methylenderivaten die Reaction erst in der Hitze sich vollzieht, da sie viel beständiger gegen Natriumäthylat sind.

Die Abweichungen meiner Resultate von denen von Conrad und Guthzeit glaubte ich zuerst durch die verschiedene Bereitungsweise des Methintricarbonäthers erklären zu können, und ich habe deshalb den Aether durch Erwärmen von Chlorkohlensäureäther mit einem Gemisch von Benzol und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetem Natriummalonäther dargestellt. Es zeigte sich aber, dass auch der auf diese Weise erhaltene Methintricarbonäther chemisch genau wie die oben beschriebene Verbindung sich verhält, indem er sich in Alkalien und Natriumcarbonat auflöst und auch beim Zusammenbringen mit alkoholischem Natriumäthylat ein Natriumderivat bildet.[1])

---

[1]) Der einzige Unterschied zwischen diesem Versuche und dem von Conrad und Guthzeit besteht darin, dass diese Chemiker den Natriummalonäther durch Fällung mittelst Aethers aus einer alkoholischen Lösung desselben bereiteten, während ich das nach der Conrad-Limpach'schen Methode bereitete Gemisch im Vacuum verdunstete und trocknete. Nach meiner Erfahrung ist es nicht leicht, den Natriummalonäther mittelst Aethers aus der alkoholischen Lösung zu fällen. Setzt man trocknen Aether zu dem Gemisch, welches durch Zusatz von Malonäther zu dem in zehnfacher Menge Alkohol gelösten Natrium erhalten wird, so löst sich das ausgeschiedene Salz schon beim Zusatz von wenig Aether auf, und erst wenn man etwa die achtfache Menge Aether zusetzt, fängt das Natriumsalz an, sich wieder auszuscheiden: wendet man aber eine alkoholische Lösung des Natriumderivats an, so muss man den Aether in noch grösserem Verhältniss anwenden, um selbst wenig des Salzes herauszufällen. Presst man das nach der Conrad-Limpach'schen Methode erhaltene Salz zwischen Filtrirpapier, so erhält man ein an der Luft sehr zerfliessliches Produkt, welches in Aether löslich ist; trocknet man es im Vacuum, so geht es in ein nicht hygroskopisches Produkt über, welches in Aether fast unlöslich ist. Eine Erklärung für diese Erscheinung vermag ich jetzt nicht zu geben, vielleicht erhält man nach der Conrad-Limpach'schen Methode nicht das Natriumsalz, sondern eine Doppelverbindung derselben mit Alkohol (vergl. v. Baeyer, Ber. 1885, 3455), welcher im Vacuum abgeht. Uebrigens erleidet eine Lösung von Natriummalonäther, nach der Conrad-Limpach'schen Methode in der Kälte bereitet (etwa zwanzig Theile Alkohol auf ein Theil Natrium), eine

Digitized by Google

Die Frage nach der Constitution des Carbäthoxylacetessigäthers ist mit der nach der Constitution des Acetessigäthers und seines Natriumderivats so innig verbunden, dass ich auch diesen Gegenstand besprechen möchte. Gegen die Auffassung des Acetessigäthers als eines Ketonderivates existiren, meiner Meinung nach, nur zwei stichhaltige Gründe, und zwar dass der Benzalacetessigäther, wie Claisen[1]) vor Kurzem hervorgehoben hat, sich nicht wie ein Keton verhält, und dass mehrere dem Acetessigäther ähnliche Ketonsäureäther echte Acetylderivate zu liefern im Stande sind. In Betreff der Bildung des Benzalacetessigäthers aus Benzaldehyd und Acetessigäther scheint es mir, dass die neue von Claisen vorgeschlagene Constitution dieses Körpers im vollen Einklang mit der Ketonconstitution des Acetessigäthers steht. Es wird wohl jetzt allgemein angenommen, dass bei der Synthese mittelst Wasserentziehung zuerst eine Aldolpolymerisation und dann erst Wasserabspaltung aus dem entstandenen Körper statt findet. Wendet man diese Vorstellung zur Erklärung der Bildung des Benzalacetessigäthers an, so kann man die dabei statt findenden Reactionen durch folgende Gleichungen darstellen:

---

bemerkenswerthe Veränderung, indem es beim kurzen Schütteln durch die Ausscheidung von einem gelatinösen Niederschlag dickflüssig wird; beim Stehen wird die Lösung ohne merkliche Temperaturveränderung wiederum klar. Auch der Natriumacetessigäther scheint im zweifachen Zustand zu existiren, indem er nach der Darstellungsweise von Elion (Rec. chim. 3, 240) gewonnen, in Aether leicht löslich sein soll, während er, mittelst Natriums durch Einwirkung auf Acetessigäther in ätherischer Lösung oder mittelst trocknen Natriumäthylats dargestellt und im Vacuum getrocknet, ziemlich unlöslich ist. Ich komme im Folgenden wieder auf diese Erscheinung zurück und möchte mir die weitere experimentelle Bearbeitung derselben vorbehalten.

In einer vorläufigen Mittheilung (Am. Chem. J. 10, 58) glaubte ich mich berechtigt, den Conrad-Guthzeit'schen Methintricarbonäther als isomer mit meinem Aether anssprechen. Ich muss aber gestehen, dass mir dies aus theoretischen Gründen nicht wahrscheinlich ist; worin aber der totale Unterschied in dem chemischen Verhalten der beiden Körper liegt, werde ich durch weitere Untersuchung aufzuklären suchen.

[1]) Ber. 1887, 651.

Digitized by Google

$$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5+C_6H_5CHO=CH_3-CO-\underset{\displaystyle HOCH-C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOC_2H_5$$

$$CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}-C\begin{matrix}H\\OCH-C_6H_5\end{matrix}-COOC_2H_5 = CH_3-\underset{\displaystyle O-CH-C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\overset{\displaystyle |}{C}-COOC_2H_5 + H_2O$$

Auch der zweite Grund gegen die Ketonconstitution lässt sich mit Leichtigkeit jener Auffassung anpassen. Man hat allerdings die Bildung eines Acetylderivats bei dem Acetessigäther nicht beobachten können, ein solches Produkt entsteht aber bei dem ähnlichen Succinylobernsteinäther[1]), sowie bei den Lävulin-[2]) und Acetophenoncarbonsäuren.[3]) Diese Verbindungen sind aber gewiss Ketonsäuren, da sie alle Reactionen des Carboxyls geben. Die scheinbar unregelmässige Bildung eines Acetylderivats aus einer Ketonsäure wird aber verständlich, wenn man das Verhalten von den Aldehyden der Fettreihe gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid berücksichtigt. Bekanntlich entstehen bei diesen Reactionen die Alkylidenchloracetate und Alkylidendiacetate durch Addition. Dass die Ketone der Fettreihe sich ähnlich verhalten sollten, wird wohl Niemand bezweifeln, der die vollkommene Analogie berücksichtigt, die sich zeigt zwischen dem Verhalten des in Aldehyden und in Ketonen enthaltenen Carbonyls gegen Reagentien, und wenn solche Körper nicht bekannt sind, so liegt es wohl darin, dass der Gegenstand kaum untersucht worden ist, und dass die Ketone leicht durch obige Reagentien unter Wasserabspaltung sich verändern. Allein Oppenheim[4]) hat eine derartige Verbindung in dem Acetoldibenzoat dargestellt, und wahrscheinlich ist die von Beilstein und Weigand[5]) beobachtete Bildung des Mesitylchlorids auf die vorangehende Bildung eines Additionsprodukts zurückzuführen:

---

[1]) Wedel, Ann. Chem. **219**, 85.
[2]) Bredt, das. **236**, 225.
[3]) Gabriel, Ber. 1881, S. 919.
[4]) Ann. Chem. Suppl. **6**, 361.
[5]) Ber. 1882, S. 358.

Digitized by Google

$$CH_3-CO-CH_3+CH_3COCl = CH_3-C\begin{cases}Cl-CH_3\\OCOCH_3\end{cases}$$

$$2CH_3-C\begin{cases}Cl-CH_3\\OCOCH_3\end{cases} = \begin{array}{l}CH_3-CCl-CH_3\\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2-CCl-CH_2\end{array} + 2CH_3COOH$$

$$\begin{array}{l}CH_3-CCl-CH_3\\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2-CCl-CH_2\end{array} = \begin{array}{l}CH_3-C-CH_3\\ \quad\;\; | \\ \quad CH-CCl-CH_2\end{array} + HCl^{1)}$$

Macht man nun die berechtigte Annahme, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lävulinsäure zuerst eine Addition statt findet, so erhält man einen Körper, worin das Chlor, und zwar in sehr reactionsfähigem Zustand, in der γ-Stellung gegen Carboxyl steht; nach den Versuchen von Fittig zerfallen solche Körper leicht in Salzsäure und Lactone. Die Bildung des Acetylderivats ist demnach durch folgende Gleichungen zu repräsentiren:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH+CH_3-COCl=$$
$$CH_3-C\begin{cases}OCOCH_3\\Cl\end{cases}-CH_2-CH_2-COOH$$

$$CH_3-C\begin{cases}OCOCH_3\\Cl\end{cases}-CH_2-CH_2-COOH=$$
$$CH_3-C(OCOCH_3)-CH_2-CH_2-CO+HCl.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

Nach dieser Auffassung ist die Bildung von echten Acetylderivaten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Ketonsäuren eine Folge der Stellung des Carbonyls gegen Carboxyl, und man ist wohl berechtigt, den folgenden Satz aufzustellen: Keton- oder Aldehydsäuren der Fettreihe, welche das Carbonyl in der β- und wahrscheinlich auch in der

---

[1]) Die Constitution des Mesitylchlorids kann auch folgende:

$$\begin{array}{l}CH_3-C-CH_3\\ \quad\;\; | \\ \quad C-CCl-CH_3\end{array}$$

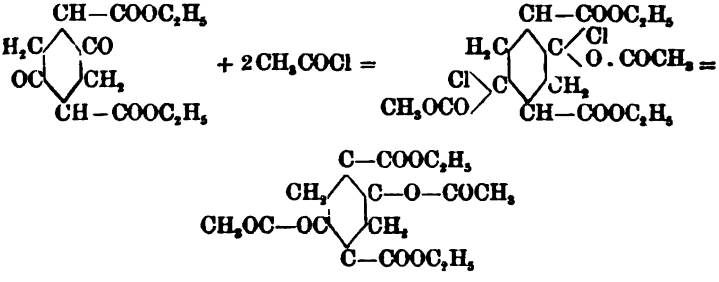
sein, eine Ansicht, der mehr Wahrscheinlichkeit zukommt, als der obigen, da wohl der Wasserstoff des Methylens reactionsfähiger ist als der des Methyls.

Digitized by Google

γ-Stellung gegen Carboxyl enthalten, lassen sich durch Acetylchlorid in Acetylderivate von Oxylactonen überführen. Wahrscheinlich ist es gerade die Beständigkeit dieser Acetylderivate, welche dem Carbonyl solcher Ketonsäuren eine besondere Additionsfähigkeit für Acetylchlorid verleiht.[1])

---

[1]) Auf ähnliche Weise erklärt sich das Verhalten von Orthoacetophenoncarbonsäure gegen Acetylchlorid. Nach Wedel (Ann. Chem. 219, 116) entsteht der Carbacetessigäther beim Erhitzen von Acetylchlorid mit Acetessigäther. In diesem Fall ist es allerdings möglich, dass das Acetylchlorid geradezu wasserentziehend wirkt, man kann aber auch annehmen, dass eine Addition statt findet, und der Körper $CH_2{-}C(Cl)(OCOCH_3){-}CH_2{-}COOC_2H_5$ entsteht, welcher unter Abspaltung von Salzsäure und Essigsäure den Carbacetessigäther bildet. Die Thatsache, dass Acetylchlorid erst bei 120° auf Acetessigäther einwirkt, ist wohl eine der schwerwiegendsten Gründe gegen die Existenz von Hydroxyl im Acetessigäther. Es wird dies nur deshalb erwähnt, da Wedel die Bildung von Salzsäure beim Erhitzen einer stark wasserentziehenden Substanz, wie Acetylchlorid, mit einem Körper, der leicht Wasser abgiebt, wie der Acetessigäther, für einen Beweis angiebt, dass ein Hydroxyl im Acetessigäther existire. Mit dem Succinylbernsteinäther gestaltet sich der Vorgang etwas verschieden. Auch hier findet die Addition statt, es wird aber nur Salzsäure abgespalten, da der neue Körper der für die reducirten Benzolderivate charakteristischen Neigung folgt, in Benzolderivate oder minder reducirte Benzolderivate überzugehen. Dabei wird der Wasserstoff des Methins abgespalten, da er reactionsfähiger ist, als der des Methylens:



Die interessanten Arbeiten von H. B. Hill haben gezeigt, dass die Mucobromsäure das Halbaldehyd der Dibrommaleïnsäure ist, und dem entsprechend entsteht eine wahre Acetylverbindung beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid:

Digitized by Google

Ehe die Constitution des Natriumacetessigäthers besprochen wird, möchte ich auf eine neue Auffassung der Bildung dieses Körpers aufmerksam machen. Bekanntlich zeigt der Carbonylsauerstoff des Carboxyls eine bedeutende Reactionsfähigkeit, und man darf wohl annehmen, dass manchen Synthesen eine aldolähnliche Polymerisation vorangegangen ist. Eine solche Polymerisation bewirkt nun das Natrium mit 2 Mol. Essigäther, um dann auf das entstehende Zwischenprodukt einzuwirken:[1])

$$2\,CH_3-COOC_2H_5 = CH_3-C(OC_2H_5)(OH)-CH_2-COOC_2H$$

$$CH_3-C(OC_2H_5)(OH)-CH_2-COOC_2H_5+Na =$$

$$CH_3-C(OC_2H_5)(ONa)-CH_2-COOC_2H_5+H.$$

Auf dieses Derivat der β-Dihydroxybuttersäure wirkt das Natrium alkoholentziehend ein:

$$CH_3-C(OC_2H_5)(ONa)-CH_2-COOC_2H_5+Na=$$

$$CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5+C_2H_5ONa+H.$$

Das Natrium würde allerdings das Zersetzen des Natriumäthyldioxybutteräthers beschleunigen, ein solcher Körper

---

$$\begin{matrix}CBr-CHO\\|\\CBr-COOH\end{matrix} + CH_3COCl = \begin{matrix}CBr-CH(OCOCH_3)(Cl)\\|\\CBr-COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CBr-CH-OCOCH_3\\|\quad\quad>O\\CBr-CO\end{matrix} + HCl.$$

Es ist ersichtlich, dass diese Erklärung den von Anschütz (Ann. Chem. 239, 161) gemachten Versuchen, die Bredt'schen Constitutionen gewisser Ketonsäuren und die Roser'sche Constitution der Maleïnsäure aufrecht zu erhalten, ihre Hauptstütze wegnimmt. Ich habe in einer Besprechung der Anschütz'schen Abhandlung (Am. Chem. J. 9, 364) zu beweisen gesucht, dass auch die andern von Anschütz vorgebrachten Beweise eher gegen als für die Roser'sche Maleïnsäureconstitution sprechen.

[1]) Nach Ribau (Bull. 18, 63) wirkt Natrium auf eine abgekühlte ätherische Lösung von Acetaldehyd ein unter Bildung von Aldol.

Digitized by Google

dürfte aber wohl schon beim Erwärmen in Natriumacetessigäther und Alkohol zerfallen. Wahrscheinlich liegt der Grund der leichteren Bildung des Natriumacetessigäthers durch trocknes Natriumäthylat darin, dass in diesem Fall nur ein einfacher Austausch zwischen Wasserstoff und Natrium statt finden muss, während dem Aethylat auch eine bedeutende Verwandtschaft für Alkohol zukommt.

Es wurde bei dieser Auffassung der Natriumacetessigäther als ein Derivat des β-Hydroxycrotonäthers angenommen, eine Ansicht, welche bekanntlich zuerst von Geuther ausgesprochen wurde und eine directe Folge der Geuther'schen Annahme ist, dass der Acetessigäther β-Hydroxycrotonäther sei. Vor Kurzem hat v. Baeyer[1]) die Constitution des Natriumacetessigäthers und ähnlicher Natriumderivate eingehend erörtert; und, während er zu dem Schlusse kommt, dass Natrium im Natriumacetessigäther, sowie im Natriummalonäther an Kohlenstoff gebunden ist, sogar die Existenz von Natriumessigäther für möglich hält, wird bei ähnlichen Verbindungen, wie z. B. in dem Natriumsuccinylbernsteinäther oder in dem Natriumphloroglucin die Existenz des Natroxyls (ONa) angenommen. In diesen Betrachtungen hat v. Baeyer das Verhalten von solchen Natriumverbindungen gegen Acetylchlorid und Alkylhalogene für einen die Constitution des betreffenden Körpers entscheidenden Beweis gehalten. Da nun Natriumsuccinylbernsteinäther mit Acetylchlorid ein Acetoxylprodukt liefert, so ist nach v. Baeyer[2]) das Natriumsalz wahrscheinlich ein Derivat des Dihydroxydihydroterephtaläthers; da das Natriumphloroglucin mit Jodäthyl in Alkali unlösliches Aethylderivat giebt, so enthält die erste Verbindung Natroxyl. Nach Wedel[3]) löst sich der Aethylacetessigäther nur unter Zersetzung in Barytwasser, er ist nach Geuther[4]) sogar in verdünnten Alkalien unlöslich. Gemäss diesem Verhalten muss man nach v. Baeyer annehmen, dass dem Aethylacetessigäther die Constitution

[1]) Ber. 1885, S. 3454.
[2]) Das. 1886, S. 428.
[3]) Ann. Chem. 219, 101.
[4]) Das. 244, 190.

Digitized by Google

$CH_3—COC_2H_5—CH—COOC_2H_5$ zukommt, und in der That benutzt Geuther gerade diese Thatsachen, sowie das Verhalten von Acetessig- und Aethylacetessigäther als Beweise für eine solche Constitution. Diese scheinbaren Anomalien finden aber in dem gegenseitigen Einfluss der Atome des Aethylacetessigäthers eine Erklärung, und der Gegenstand wird deshalb eingehend erörtert.

Ersetzt man einen Wasserstoff des Methans durch das negative Acetyl, so wird nicht allein der Kohlenstoff des Methyls negativer, sondern dieser Einfluss erstreckt sich auf die übrigbleibenden Wasserstoffe, die dadurch im Vergleich zu denen des Methans negativer werden. Hierdurch wird der Gegensatz zwischen dem negativen Kohlenstoff und positiven Wasserstoff des Methyls, im Vergleich zu denselben Elementen in Methan, vermindert, oder, mit anderen Worten: durch Einführen des negativen Acetyls in das Methan wird die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff abgeschwächt. Wird im Aceton ein Wasserstoff durch das negative Carbäthoxyl ersetzt, so findet wieder eine Abschwächung der Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff statt; dieser Einfluss zeigt sich am stärksten in dem Kohlenstoff und den Wasserstoffen des Methylens, und diese Wasserstoffatome werden genügend negativ, so dass einer davon sich durch ein Alkalimetall ersetzen lässt. Sobald man aber den Wasserstoff durch ein starkpositives Metallatom ersetzt hat, so neutralisirt dieses den Einfluss des negativen Acetyls und Carbäthoxyls, daher wird der übrigbleibende Methylenwasserstoff positiv, er wird sich nicht gegen Metalle austauschen lassen. Es findet ganz dieselbe Erscheinung statt, wenn man anstatt des positiven Natriums das minder positive Aethyl in den Acetessigäther einführt. Allerdings kann man noch den Methinwasserstoff im

$$CH_3—CO—CHC_2H_5—COOCH_5$$

durch Metall ersetzen, es ist aber dieses Derivat so unbeständig, dass es schon durch Wasser zersetzt wird, daher kann der ursprüngliche Aether nicht in verdünntem Alkali löslich sein, und noch weniger kann er sich des Kaliums im Cyankalium bemächtigen.

Digitized by Google

Bei dieser Betrachtung ist nur eine Möglichkeit der Salzbildung ins Auge gefasst, und zum Verständniss der zweiten Ansicht muss der gegenseitige Einfluss der Sauerstoffe des Acetyls und des Carbäthoxyls näher erörtert werden. Vergleicht man den Acetessigäther mit Aceton, so ist ersichtlich, dass der Ketonsauerstoff des Acetessigäthers negativer sein muss, als der Ketonsauerstoff des Acetons, da die erste Verbindung durch Ersetzen eines positiven Wasserstoffs durch das negative, Carbäthoxyl erhalten wird. Der Einfluss der Sauerstoffe des Acetessigäthers ist aber ein gegenseitiger, daher wird der Carbonylsauerstoff des Carbäthoxyls von dem Sauerstoff des Acetyls beeinflusst, und deshalb ist er negativer, als der entsprechende Sauerstoff des Essigäthers. Während der Carbonylsauerstoff des Acetons oder Essigäthers nicht genügend negativ ist, um Alkalien zu zerlegen, vermag dies einer der viel negativeren Sauerstoffe des Acetessigäthers, wobei eine Addition und nachherige Abspaltung von Wasser aus dem entstandenen Produkte statt finden kann. Ob nun bei der Einwirkung von Natronlauge oder Natriumäthylat auf Acetessigäther zuerst eine Addition oder sogleich die Ersetzung von einem Methylenwasserstoff vor sich geht, lässt sich bei unseren jetzigen Kenntnissen dieser Vorgänge nicht entscheiden, und in Betreff des Endresultates ist es überhaupt gleichgültig. Bei der Einwirkung von Natrium auf Acetessigäther kann nur der Körper $CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5$ entstehen, welcher aber wegen der Verwandtschaft von dem stark negativen Carbonylsauerstoff eine Wanderung des Natriums an Sauerstoff veranlasst. Behandelt man den ungesättigten Natriumacetessigäther mit Alkyljodiden, so findet zuerst eine Addition von Jod und Aethyl statt, und gleich darauf eine Abspaltung von Natriumjodid. Um diese Reaction besser zu verstehen, muss man die Natur derjenigen Kohlenstoffatome des Natriumacetessigäthers, welche an der Addition theilnehmen, genauer betrachten. In der Verbindung $CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5$ ist offenbar der α-Kohlenstoff negativ im Vergleich zu dem β-Kohlenstoff, da dieser in Verbindung mit dem relativ positiven Methyl und Natroxyl

Digitized by Google

steht, während jener zunächst durch das negative Carbäthoxyl beeinflusst wird. Die Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetessigäther sich vollziehen, lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:[1])

$$CH_3-\overset{+}{C}ONa-\overset{-}{C}H-COOC_2H_5+\overset{+}{C}_2H_5\overset{-}{J}=$$

$$CH_3-C(J)(ONa)-\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}H-COOC_2H_5=CH_3-CO-CHC_2H_5-COOC_2H_5+NaJ.$$

Dass die Alkyljodide auch zu andern ungesättigten organischen Verbindungen auf ähnliche Weise sich addiren können, beweisen die Versuche von Eltekow[2]) und Lermontoff[3]) über die Einführung von Alkyl in Alkylene durch Erhitzen derselben mit Alkyljodiden und Metalloxyden, wie folgende Beispiele der bei diesen Reactionen stattfindenden Vorgänge klar machen:

$$(CH_3)_2=C-CH-CH_3+CH_3J=(CH_3)_2=\overset{J}{\overset{|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3=$$
$$(CH_3)_2-C-C=(CH_3)_2+HJ$$

$$(CH_3)_2=C-C=(CH_3)_2+CH_3J=(CH_3)_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{J}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2=$$

$$(CH_3)_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-C(CH_2)(CH_3)+HJ.$$

$$(CH_3)_2=C-CH_2+(CH_3)_3=C-J=(CH_3)_2=CJ-CH_2-C(CH_3)_3=$$
$$(CH_3)_2=C-CH-C(CH_3)_3+HJ.$$

[1]) Geuther hat bei seiner Annahme der Constitution des Aethylacetessigäthers als $CH_3-COC_2H_5-CH-COOC_2H_5$, wie es scheint, die Untersuchung von Friedrich (Ann. Chem. 219, 322) übersehen. Dieser Chemiker hat die β-Methoxyl-, sowie Aethoxylcrotonsäuren dargestellt und fand, dass sie in der Hitze stabile Verbindungen sind, die, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, neben dem Alkohol Aceton und Kohlensäure lieferten. Da die von Ceresole (Ber. 1882, S. 1874) dargestellten Alkylacetessigsäuren grundverschiedene Eigenschaften zeigen, so wird Geuther, ohne Umlagerungen bei der Verseifung von Verbindungen von der Constitution der β-Alkyloxycrotonäther, sowie bei ihrer Zersetzung mittelst Schwefelsäure anzunehmen, die ganz ohne Beispiel in der organischen Chemie sind, seine Constitutionsformeln nicht aufrecht erhalten können.

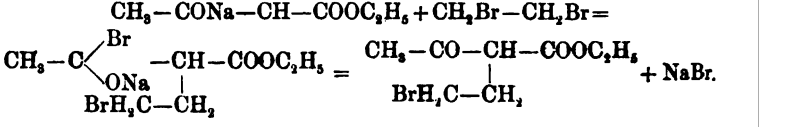
[2]) Ber. 1878, S. 414, 919.

[3]) Ann. Chem. 196, 118.

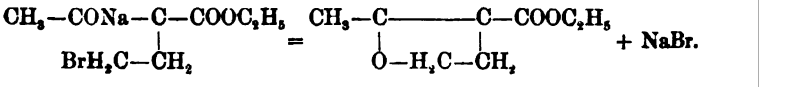
Digitized by Google

Es ist die Bildung des Methylpseudobutyläthylens, worauf besonders aufmerksam gemacht wird, da die Entstehung eines Körpers von dieser Constitution nur unter Annahme einer vorangehenden Addition verständlich ist. Bei diesen Reactionen sind offenbar die Verhältnisse für eine Addition bei weitem minder günstig, als bei dem Natriumacetessigäther, da einerseits die beiden an der Addition theilnehmenden Kohlenstoffe negativ sind, und anderseits das Metall nicht in der Verbindung ist.

Bei der Einwirkung von Alkylenhaloiden auf Natriumacetessigäther findet eine ähnliche Addition statt:



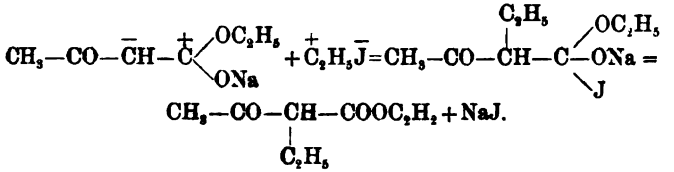
Behandelt man dieses Produkt mit Natriumäthylat, so entsteht das stabile Natriumderivat, welches sich in ein Dihydrofurfuranderivat und Natriumbromid spaltet, da nach den Untersuchungen von Fittig Natroxyl und Br in der γ-Stellung nicht bestehen können:[1])



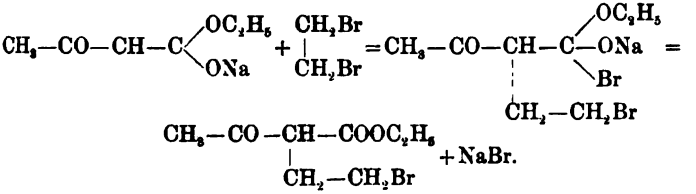
Es lässt sich aber nicht verkennen, dass eigentlich zwei isomere stabile Natriumacetessigäther aus der unbeständigen Verbindung entstehen sollten, da der stark negative Carbonylsauerstoff des Carbäthoxyls gewiss eine bedeutende Verwandtschaft auf das Natrium ausübt. Demnach sollte neben der Verbindung $CH_3—CONa—CH—COOC_2H_5$ auch eine gewisse Menge von $CH_3—CO—CH—C(OC_2H_5)(ONa)$ entstehen. Durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf eine solche Verbindung müsste derselbe Alkylacetessigäther entstehen, wie aus der zuerst betrachteten Natriumverbindung:

[1]) Freer u. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1887, S. 820.

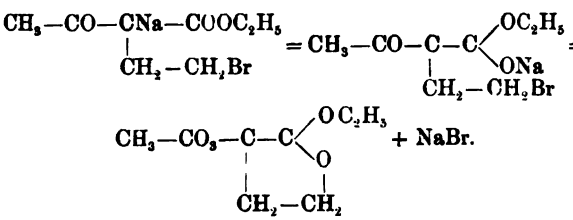
Digitized by Google



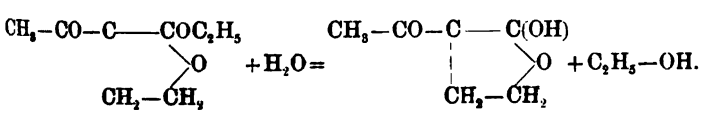
Anders gestaltet sich das Verhältniss, wenn Alkylenhaloide auf den Natriumacetessigäther einwirken. In der ersten Phase der Reaction entsteht das nämliche Produkt aus den beiden Natriumderivaten:



Behandelt man nun γ-Bromäthylacetessigäther mit Natriumäthylat, so entstehen zwei Natriumderivate, und von einem derselben ist die weitere Zersetzung schon oben durch Gleichungen ausgedrückt worden, während die bei dem zweiten Natriumderivat stattfindenden Reactionen sich durch folgende Gleichungen darstellen lassen:

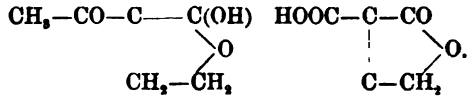


Nach dieser Auffassung ist der sogenannte Acetyltrimethylendicarbonäther das Acetyläthoxyldihydrofurfuran, und der Körper zeigt in der That die einer solchen Constitution entsprechenden Eigenschaften. Bei der Verseifung und Ansäuern sollte das Acetylhydrodihydrofurfuran entstehen:

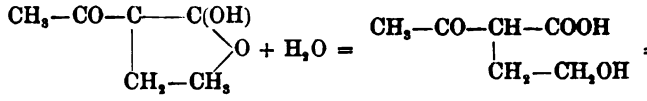


Digitized by Google

Man konnte wohl von diesem Körper erwarten, dass er freiwillig sich in ein Lacton verwandeln würde, indessen sollte in Betracht gezogen werden, dass man es hier mit einem Furfuranderivat zu thun hat, und, da der Furfuranring mit dem Benzolring in vieler Hinsicht Aehnlichkeit zeigt, so ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass auch hier dem ungesättigten Carbinol eine gewisse Stabilität zukommt. Leider ist ein vollkommen analoges Produkt nicht bekannt, aber am besten vergleicht man es mit der Akonsäure:[1])



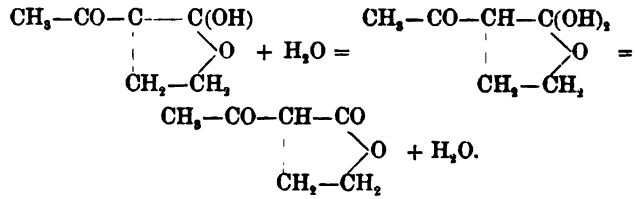
Die beiden Körper vereinigen sich leicht mit Bromwasserstoff, um ähnliche gebromte Säuren zu bilden, und werden durch längeres Kochen mit Wasser unter Bildung von Hydroxysäuren zersetzt, nur ist bei dem Furfuranderivat der entstehende γ-Hydroxyacetessigäther, analog dem Acetessigäther unter ähnlichen Bedingungen, unbeständig und wird unter Kohlensäureabspaltung zersetzt.[2])



$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2OH + CO_2.$$

[1]) Nach den Versuchen von Markwald (Ber. 1887, 2811) wird der Furfuranring bei der Behandlung derselben mit Salzsäure in Furfurakrylsäure unter Wasseraufnahme gesprengt.

[2]) Wahrscheinlich findet schon bei 100° eine Umlagerung in das isomere Lactonderivat statt, ein Vorgang, welcher nach Hantzsch (Ann. Chem. 222, 44) durch Addition und Abspaltung von Wasser erfolgt:



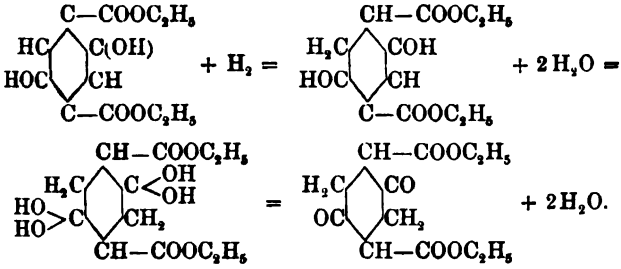
Da die Lactone sehr langsam durch Wasser zersetzt werden, erklärt sich die Thatsache, dass man obiges Lacton längere Zeit mit

Digitized by Google

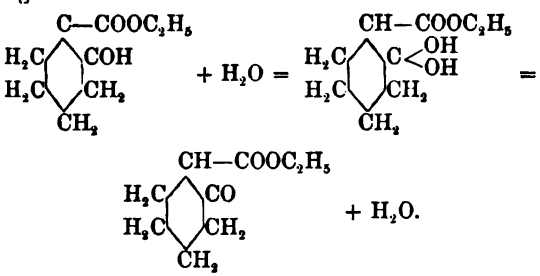
Es werden hier die anderen von Perkin angegebenen Eigenschaften der sogenannten Acetyltrimethylencarbonsäure

---

Wasser erhitzen muss, um es in Acetylpropylalkohol überzuführen. Ueberhaupt scheint mir dass durch die Laubenheimer'sche Hypothese (s. Grundzüge d. organ. Chemie von Laubenheimer S. 99) die Umlagerung von ungesättigten Carbinolen in Aldehyde und Ketone weit besser erklärt wird als durch eine freiwillige Umlagerung, und gerade bei den reducirten Benzolverbindungen anzuwenden ist. Nach v. Baeyer zeigen theilweise reducirte Benzolderivate eine bedeutende Additionsfähigkeit, demnach kann man erwarten, dass die Gruppe COH–CH, wo sie in einer solchen Verbindung existirt, Wasser aufzunehmen im Stande ist. v. Baeyer behandelt den Orthodihydroxyterephtaläther mit Zink und Salzsäure, wodurch zuerst ein reducirtes Produkt entsteht, welches nun Wasser aufnimmt:



Die Verhältnisse sind besonders für eine Addition von Wasser günstig, da die Operation mit starker Salzsäure ausgeführt wurde. Hierdurch findet die von Ladenburg (Ber. 1887, S. 64) gemachte Einwendung, dass bei der Reduction eine Oxydation stattfindet, eine Erledigung. Es ist kaum zu bezweifeln, dass, wenn es gelingt, eine Orthohydroxycarbonsäure zu reduciren, mit der reducirten Säure eine ähnliche Wasseraddition bei Gegenwart von Salzsäure stattfinden würde; z. B. sollte der Tetrahydrosalicyläther in einen Ketonsäureäther übergehen:

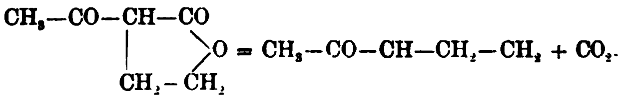


Die Bedingungen zu der Ueberführung eines Hydroxycarbonäthers

Digitized by Google

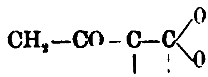
nicht betrachtet; sie scheinen mir besser mit der Furfuranconstitution übereinzustimmen, als mit der Annahme eines Trimethylenrings.[1]) Namentlich ist das Verhalten dieser Verbindung gegen Wasser, wie Fittig[2]) schon hervorgehoben hat, kaum verständlich, wenn man nicht entgegengesetzt der ganzen Erfahrung mit anderen chemischen Verbindungen annehmen will, dass eine Reihe von Kohlenwasserstoffderivaten existire, in denen zwei durch einfache Bindungen verknüpfte Kohlenstoffe schon durch kochendes Wasser gesprengt werden.

Die Frage nach der Constitution des Acetyltrimethylens ist so innig mit der noch offenen Frage nach der Constitution des Trimethylens verbunden, dass man darüber nur Vermuthungen aussprechen kann. Beim Erhitzen des Acetylhydroxydihydrofurfurans entsteht zuerst das isomere Lacton, welches dann in Kohlensäure und ein Keton zerfällt:



---

in einen Ketoncarbonäther sind wahrscheinlich, dass das Hydroxyl gegen Carboxyl in Orthostellung ist, und dass durch Reduction das Additionsvermögen erhöht worden ist. Ich benutze diese Gelegenheit, auf eine Untersuchung, mit der sich Hr. B. H. Morrison beschäftigt, aufmerksam zu machen. Bekanntlich gehen nach v. Baeyer die reducirten aromatischen Polycarbonsäuren bei der Behandlung mit Säuren in isomere Säuren über. Die Umwandlung schien mir anzudeuten, dass alloisomerische Körper dabei entstehen, also analog der Thatsache, dass die Maleïnsäure durch Mineralsäuren in die Fumarsäure übergeht. Hr. Morrison ist beschäftigt, die beiden Isomeren der Anilinprobe auszusetzen und um diesen Versuch auch in der Dicarbonsäurereihe auszuführen, hat er die Dihydrophtalsäure mit Salzsäure erhitzt. Unter den richtigen Bedingungen geht die Dihydrophtalsäure ohne Gasentwicklung glatt in einen völlig verschiedenen Körper über, welcher vielleicht die Alloverbindung ist, aber auch durch Wasseraufnahme entstanden sein kann.

[1]) Die Trägheit der ungesättigten Gruppe  gegen Brom erklärt sich vollkommen durch die Anhäufung von negativen Gruppen an dem ungesättigten Kohlenstoffe.

[2]) Ann. Chem. 227, 31.

Digitized by Google

Diese Zersetzbarkeit ist offenbar durch die Anhäufung von negativen Gruppen an den Methinkohlenstoff bedingt und erinnert an die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch das Erhitzen von Phenyläthern gewisser organischer Säuren. Während nur ein kleiner Theil des Natriumacetessigäthers bei der Einwirkung von Aethylenbromid zu einem Methyldihydrofurfuranderivat sich umsetzt, bildet sich merkwürdigerweise allein ein Homologes dieses Produktes bei der Einwirkung von Trimethylenbromid.[1])

Durch Behandlung von Methyltetramethylenbromid mit Natriumacetessigäther und darauf mit Natriumäthylat gehen folgende Umsetzungen vor sich:

$$CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5+CH_3-CHBr-CH_2-CH_2-CH_2Br=$$

$$\begin{array}{l} CH_3-CO-CH-CCOC_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2-CH_2-CH_2-CHBr \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_2-CH_2-CH_2-CHBr-CH_3 \end{array}\right. + NaOC_2H_5 =$$

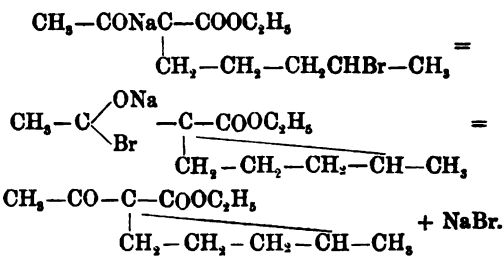
$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CONa-C-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2-CH_4-CH_2-CHBr-CH_3 \end{array}\right. + C_2H_5OH.$$

Aus dieser Natriumverbindung kann Natrium sich mit Brom nicht direct vereinigen, da hierdurch ein siebengliedriger Ring enstehen würde, welcher bekanntlich nicht existenzfähig ist. Dagegen kann hier eine innere Addition stattfinden, weil im Gegensatz zu Tri- und Tetramethylenringen der Pentamethylenring existiren kann; demnach findet folgende Umsetzung statt:

---

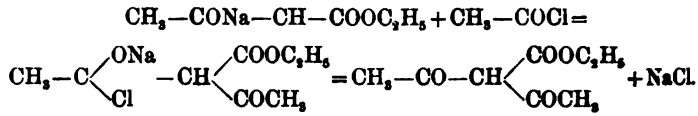
[1]) Es wird hier angenommen, dass das Trimethylen von Freund die Constitution $CH_2-CH_2-CH_2$ hat. Die offene, ungesättigte Kette scheint mir viel besser mit den Eigenschaften des Körpers zu stimmen, namentlich da Gustavson die bedeutende Additionsfähigkeit desselben bewiesen hat (dies. Journ. [2] 36, 300).

Digitized by Google



Der Pentamethylenring in dieser Verbindung sollte sich als sehr beständig gegen Reagentien und die einem Kohlenstoffring entsprechende Stabilität zeigen.[1]) Auf ganz ähnliche Weise wird die Bildung eines Hexahydrobenzolderivats durch Einwirkung von Methylpentamethylenbromid auf Natriumacetessigäther erklärt.[2])

Wie mit den Alkylhaloiden, so entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigäther wahre Kohlenstoffhomologe. Hier addirt sich allerdings das negative Acetyl an den negativen Kohlenstoff, aber zur Zerlegung des Acetylchlorids in Acetyl und Chlor bedarf es einer weit geringeren chemischen Kraft, als zur Trennung des Alkyls vom Halogen, und die Addition wird wohl durch die Verwandtschaft von Natrium zu Chlor bewirkt:



Wie kommt es nun, dass Chlorkohlensäureäther sich mit Natriumacetessigäther umsetzt, um nicht ein Kohlenstoffhomologes zu bilden, sondern eine Verbindung, die nach allen ihren Eigenschaften ein gemischter Kohlensäureäther ist? Auch diese zuerst befremdliche Thatsache wird

---

[1]) Perkin u. Colmann, Ber. 1888, 742. Die Existenzfähigkeit eines Pentamethylenringes, im Gegensatz zu der Nichtexistenz von einem Tetramethylenring, habe ich (Ber. 1881, 2109) schon vor mehreren Jahren vorhergesagt, sowie auch den von Mason bewiesenen Zusammenhang von Aethylendiamin und Orthodiaminen, und die von Tafel nachgewiesene Lactonbildung bei Amidosäuren.

[2]) Freer u. Perkin, Chem. Soc. 1883, 201.

Digitized by Google

bei der genaueren Betrachtung derselben von dem electrochemischen Standpunkte aus sich erklären lassen. Bekanntlich ist das Halogen des Chlorkohlensäureäthers nicht so reactionsfähig, als das Chlor des Acetylchlorids; mit anderen Worten, wie aus den verschiedensten Reactionen hervorgeht, ist das Carbäthoxyl weniger negativ als das Acetyl; um Chlor von Carbäthoxyl zu trennen, ist daher eine stärkere chemische Kraft nothwendig, als zur Trennung des Chlors vom Acetyl. Es scheint nun, dass die Anziehung des positiven Kohlenstoffs der C—ONa-Gruppe zu Chlor diese Lostrennung von Chlor und Carbäthoxyl nicht vermag, und deshalb wirkt der Chlorkohlenäther substituirend ein, wobei zwei Körper entstehen können:

$$CH_3-CONa-CH-COOC_2H_5 + ClCOOC_2H_5 =$$
$$CH_3-COCOOC_2H_5-CH-COOC_2H_5 + NaCl$$

$$CH_3-CO-CH-C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix} + Cl-COOC_2H_5 =$$
$$CH_3-CO-CH-C\begin{matrix}OC_2H_5\\O-COOC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Da es sich nicht entscheiden lässt, welche von diesen Constitutionsformeln dem Carbäthoxylacetessigäther zukommt, so mag man diesen, streng genommen nicht richtigen Namen für den Körper beibehalten; die Wichtigkeit der Reaction bleibt immer, dass man die Bildung eines wahren gemischten Kohlensäureäthers aus Natriumacetessigäther nur durch die Annahme erklären kann, dass Natrium in dieser Verbindung mit Sauerstoff gebunden ist.[1])

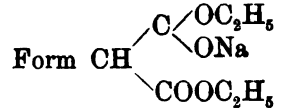
[1]) Man kann allerdings die Annahme machen, dass der Chlorkohlenäther sich zuerst zu $CH_3-CO-CHNa-COOCH_3$ addirt, und darauf eine Abspaltung von Natriumchlorid stattfindet:

$$CH_3CO-CHNa-COOC_2H_5 + ClCOOC_2H_5 =$$
$$CH_3-C\begin{matrix}OCOOC_2H_5\\Cl\end{matrix}-CHNa-COOC_2H_5 =$$
$$CH_3COCOOC_2H_5-CH-COOC_2H_5 + NaCl.$$

Angesichts der Bildung des Körper schon bei 0°, und des Umstandes, dass Acetylchlorid den Diacetessigäther liefert, ist diese Annahme höchst unwahrscheinlich, trotzdem habe ich einige Versuche angestellt,

Digitized by Google

Die chemischen Verhältnisse bei dem Natriummalonäther sind wahrscheinlich analog denen des Natriumacetessigäthers. Man kann auch hier die vorangehende Bildung von $CHNa{=}(COOC_2H_5)_2$ annehmen, welcher, wegen der der starken Verwandtschaft des sehr negativen Sauerstoffs,

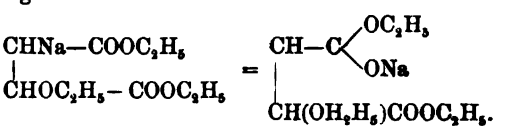
in die stabile Form  übergeht oder, wie

v. Baeyer[1]) schon hervorgehoben hat, zuerst eine Addition von Natriumäthylat an Carbonyl und darauf Abspaltung von Alkohol bewirkt, wobei das nämliche ungesättigte Natriumderivat entstehen würde. Die Einwirkung von Alkylhaloiden

---

um zu ermitteln, ob Chlorkohlenäther zu Aldehyden oder Ketonen sich addiren könne. Es wurde der Aether mit Acetaldehyd, Aceton und mit Acetessigäther erhitzt, aber in keinem Fall bildete sich ein Additionsprodukt. Ich möchte aber erwähnen, dass der Carbäthoxylacetessigäther sehr leicht auf Phenylhydrazinacetat und Hydroxylamin einwirkt. Lässt man die sehr verdünnte wässrige Lösung des Aethers und Phenylhydrazinacetats längere Zeit stehen, so scheidet sich allmählich ein festes Produkt aus der Lösung ab. Die Untersuchung dieses Körpers wird den Beweis liefern, ob der Aether ein Carbonyl enthalte, da man sich bei der leichten Zersetzbarkeit des Aethers wohl vorstellen kann, dass die obigen Reagentien sich wie schwache Basen verhalten.

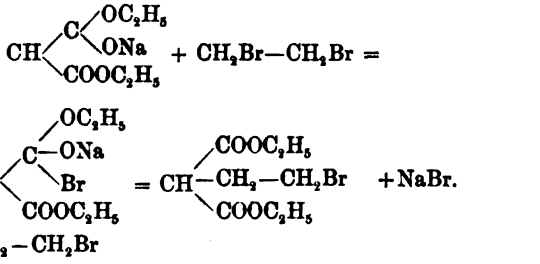
[1]) Ber. 1886 S. 3455. v. Baeyer legte einen sehr grossen Werth auf die Bildung von Aethoxylbernsteinsäure durch Addition von Natriumäthylat zu Fumaräther (Purdie, Chem. Soc. 1881, 344) als Beweis dafür, dass Natrium an dem Kohlenstoff eines sauerstoffhaltigen Körpers gebunden sein kann; es scheint mir aber, dass die Beobachtungen von v. Baeyer und Purdie keinen Beweis dafür liefern. Allerdings kann man sich vorstellen, dass zuerst eine solche Verbindung entsteht, aber das Metall in einer derartigen Verbindung konnte nur eine sehr schwache Verwandtschaft zu Kohlenstoff haben, und dürfte sich sogleich umsetzen:



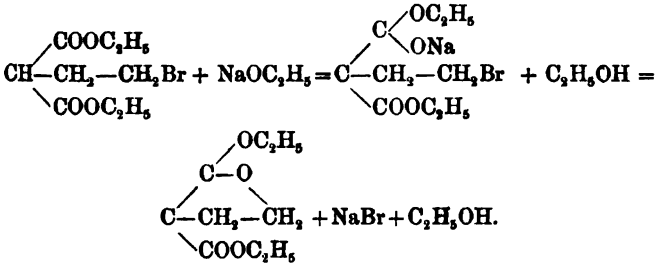
Wenn v. Baeyer die Möglichkeit einer derartigen Umlagerung bei $CH_3{-}CO{-}CHNa{-}COOC_2H_5$ zugesteht, so wird er wohl auch diese Veränderung des Natriumäthoxylbernsteinäthers nicht in Abrede stellen.

Digitized by Google

und Acetylchlorid bedarf wohl keiner weiteren Erklärung, da hier, gerade wie beim Natriumacetessigäther, zuerst eine Addition und dann eine Abspaltung von Natriumhaloid stattfindet. Dagegen soll die Reaction mit Aethylen- und Trimethylenbromid eingehend erörtert werden. Die zwei Phasen der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonäther lassen sich auf folgende Weise ausdrücken:



Behandelt man dieses Produkt mit Natriumäthylat, so finden folgende Umsetzungen statt:



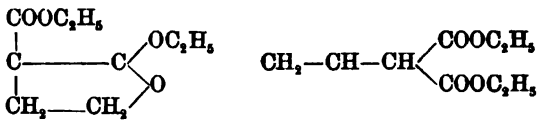
Demnach ist der als Vinylmalonäther[1]) oder Trimethylendicarbonäther[2]) bezeichnete Körper der Aethoxyldihydrofurfurancarbonäther. Zuerst möchte ich darauf aufmerksam machen, dass nach obiger Ansicht nur ein Natriumbromäthylmalonäther existiren kann, und deshalb nur ein einziges Product bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonäther sich bilden kann. Aus der Untersuchung von Fittig und Röder geht hervor, dass die Existenz eines Trimethylenringes in diesem Aether höchst unwahrscheinlich

[1]) Fittig u. Röder, Ann. Chem. 227, 13.
[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1885, 805.

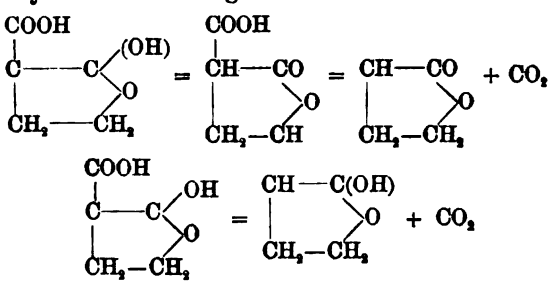
Digitized by Google

ist; da übrigens die nämlichen Gründe, die gegen das Vorhandensein eines solchen Ringes in dem sogenannten Acetyltrimethylencarbonäther in Betracht kommen, auch hier gelten, so soll diese Ansicht nicht weiter erörtert werden. Dagegen hat die Fittig'sche Auffassung des Körpers als Vinylmalonäther eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich und deshalb soll die neue Constitution mit der Fittig'schen verglichen werden.

Perkin[1]) hat bewiesen, dass der Vinylmalonäther, trotzdem er nach der Fittig'schen Constitution ein nichtsubstituirter Malonäther ist, einen durch Natrium ersetzbaren Wasserstoff nicht enthält. Aus dem Vergleich der beiden Constitutionen geht hervor, dass die „Furfuranauffassung" hiermit im Einklang steht, während die Fittig'sche Constitution nicht damit vereinbar ist:

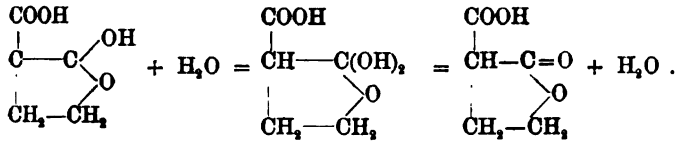


Durch Verseifung des Aethers entsteht die freie Vinakonsäure, die schon bei der Temperatur des Schmelzpunktes theils in Kohlensäure und Butyrolacton, zum Theil in die Vinylessigsäure zerfällt, und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Carbobutyrolactonsäure übergeführt werden kann. Diese Reactionen sind mit der neuen Auffassung gut vereinbar; es sei aber hervorgehoben, dass auch hier die Existenz eines in der Hitze ziemlich beständigen Hydroxylester-Dihydrofurfurans angenommen wird:



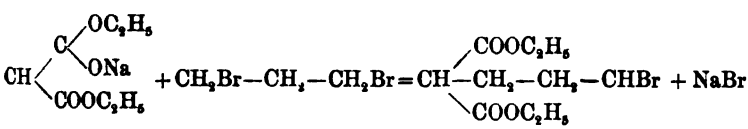
[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1885, 821.

Digitized by Google



Fittig vergleicht den Uebergang der Vinylmalonsäure in das Lacton mit der Umwandelung von Brenzterebinsäure in Caprolacton. Es liegt näher, diesen Vergleich mit der Vinylessigsäure anzustellen, welche Perkin[1]) wiederholt destillirt, wobei er aber die Bildung von Butyrolacton nicht beobachtet hat. Auch geht die erste Reaction schon bei kurzem Erhitzen von Vinylmalonsäure über ihren Schmelzpunkt vor sich, während im zweiten Fall sie erst durch längeres Erhitzen vollendet werden muss. Ferner ist der leichte Zerfall von Monoäthylmalonsäuren in Alkylessigsäuren und Kohlendioxyd beim Erhitzen mit der Bildung eines Lactons schwer zu verstehen. Vergleicht man die Constitution der Hydroxydihydrofurfurancarbonsäure mit der des Hydroxydihydrofurfurans, so ergiebt sich, dass der Uebergang zu der Lactonform bei der Carbonsäure leichter vor sich gehen sollte, als bei der zweiten Verbindung, da im ersten Fall wegen des damit verbundenen Carboxyls der ungesättigte Kohlenstoff negativer ist, als im zweiten; wahrscheinlich findet der Uebergang im Lacton schon vor der Abspaltung des Kohlendioxyds statt.[2]) Das Verhalten der Vinakonsäure gegen Brom und Bromwasserstoffsäure scheint mir auch gut mit der Furfuranconstitution übereinzustimmen.

Die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonäther ist der des Aethylenbromids analog[3]):

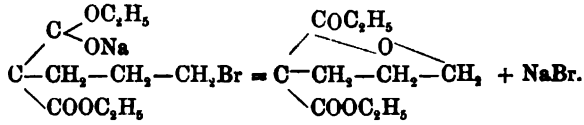


[1]) Journ. Chem, Soc. 1885, 817.

[2]) Wahrscheinlich wird die relative Ausbeute an Lacton desto grösser, je langsamer die Zersetzung stattfindet, und indem man die Operation bei möglichst niedriger Temperatur leitet.

[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 51, 1.

Digitized by Google

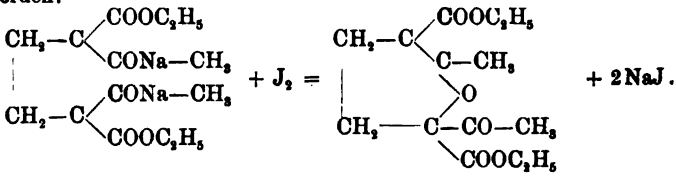


Nach dieser Auffassung ist die Perkin'sche Tetramethylendicarbonsäure als eine Hydroxydihydrohexoncarbonsäure aufzufassen. Mit dieser Auffassung scheinen mir die von Perkin[1]) beschriebenen Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen in Uebereinstimmung, namentlich die leichte Oxydirbarkeit der Verbindung, welche bei einem Tetramethylenring sonderbar erscheint, während die Bildung des Aethylens bei der Destillation des Monocarbonkalksalzes mit Kalk leichter zu verstehen ist. Auch findet die Trägheit gegen Brom und die Verschiedenheit des Aethers von dem Allylmalonäther hierdurch eine Erklärung, ohne die Existenz eines Tetramethylenrings anzunehmen. Die Auffassung der Vinakonsäure als eines reducirten Furfuranderivates scheint mir gerade deshalb vor der Annahme, sie sei Vinylmalonsäure, den Vorzug zu verdienen, da kein Grund vorhanden ist, warum in diesem Fall der Allylmalonsäureäther sich nicht bilden sollte.[2])

Gegenüber der Bildung eines neutralen Körpers durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther ist die Bildung des Methintricarbonäthers mit Natrium-

[1]) Colman u. Perkin, Journ. Chem. Soc. 51, 229.

[2]) Auch scheinen mir die auf andere Weise dargestellten sogenannten Tetramethylenderivate ähnliche Verbindungen zu sein. Als Beispiel mag die Bildung des Diacetyltetramethylendicarbonäthers (Perkin, Journ. Chem. Soc. 51, 26) durch eine Gleichung dargestellt werden:



Wahrscheinlich werden die „Tetramethylenverbindungen" sich durch Mineralsäuren in δ-Lactone überführen lassen, obwohl dies schwieriger vor sich gehen wird, als bei der Vinakonsäure. Ich gedenke, solche Versuche, sowie andere nach obigen Ansichten mögliche Reactionen der „Trimethylenverbindungen" ausführen zu lassen.

Digitized by Google

malonäther allerdings zuerst befremdend, aber auch diese Thatsache lässt sich von dem elektrochemischen Standpunkt aus verstehen. Wegen des weit bedeutenderen negativen Einflusses des Acetyls dem Carbäthoxyl gegenüber ist der negativste Kohlenstoff des Natriumacetessigäthers negativ im Vergleich zu dem entsprechenden Kohlenstoff des Natriummalonäthers. Daher ist es möglich, dass, während Natriumacetessigäther Carbäthoxyl von Chlor nicht zu trennen vermag, dies — wegen der Affinität des minder negativen Kohlenstoffs — bei dem Natriummalonäther möglich ist:

$$H_5C_2OOC-CH-C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix} + ClCOOC_2H_5 =$$

$$H_5C_2OOC-CH-C\begin{matrix}OC_2H_5\\O-COOC_2H_5\end{matrix} + NaCl$$

$$H_5C_2OOC-CH-C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix} + ClCOOC_2H_5 =$$

$$H_5C_2OOC-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{|}{C}}\begin{matrix}-ONa\\Cl\end{matrix} = H_5C_2OOC-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 + NaCl.$$

Ehe die Discussion über den Acetessigäther verlassen wird, möchte ich das Verhalten desselben gegen Halogene vom ähnlichem Standpunkte aus kurz betrachten, da mir gerade in diesem Gebiet grosse Verwirrung zu herrschen scheint. — In dem Verhalten von Halogenen gegen organische Säuren sind zwei Gesichtspunkte aus einander zu halten: erstens der, dass die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff durch negative Radicale oder Atome gelockert wird; und zwar werden diejenigen Kohlenwasserstoffradicale am meisten beeinflusst, welche mit den negativen Radicalen direct in Verbindung stehen. Andererseits aber werden mit dieser Verminderung der positiven Eigenschaften des Wasserstoffs gleichzeitig die Verwandtschaften solcher Wasserstoffe zu Halogen vermindert. Es sind daher zwei Kräfte, welche gewissermassen sich entgegenwirken. Mit der Verminderung der Verwandtschaft von Wasserstoff zu Kohlen-

Digitized by Google

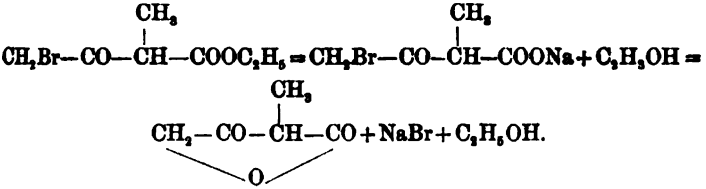
stoff, wodurch die Leichtigkeit der Ersetzung desselben durch Halogene erhöht wird, findet gleichzeitig eine Verminderung der Verwandtschaft desselben zu dem Halogen statt, was der Bildung solcher Substitutionsprodukte entgegenwirkt. Bei den Alkylcarbonsäuren spielt die Lockerung der Wasserstoffe die grösste Rolle, daher die Markownikoff'sche[1]) Regel und die zuerst von mir[2]) angegebene Verallgemeinerung derselben gelten, dass es stets die α-Wasserstoffe sind, die zuerst bei den Reactionen derselben austreten. Finden sich aber mehrere negative Radicale an demselben Kohlenwasserstoffradical, so können die Verhältnisse sich ganz anders gestalten. Durch das verhältnissmässig starke Negativwerden des Wasserstoffs wird die Verwandtschaft desselben zu Halogenen relativ vermindert; man kann sagen, dass der Wasserstoff durch die negativen Gruppen geschützt wird. Wie weit dieser Schutz durch das relative Negativwerden des Wasserstoffs gehen kann, zeigt das Verhalten von Alkylcarbonsäuren gegen Halogen, bei welchen der Carboxylwasserstoff direct durch Einwirkung von Halogen sich gar nicht ersetzen lässt. Bedenkt man nun, dass der Wasserstoff des Acetons schon in einem zur Umsetzung mit Brom äusserst günstigen Zustand existirt, so kann es nicht befremden, wenn durch die Einführung des negativen Carbäthoxyls die Methylenwasserstoffe des Acetessigäthers relativ geschützt sind, anders ausgesprochen, verhältnissmässig stabil gegen Brom sind. Daher kommt es, dass die drei Wasserstoffe des Methyls im Acetessigäther sich durch Brom leichter ersetzen lassen, als die beiden übrigen.

Ich werde nun versuchen, zu zeigen, dass die Reactionen der Mono- und Dibromacetessigäther mit der Annahme der γ-Stellung derselben in vollem Einklang sind. Bekanntlich hat Demarcay[3]) durch Verseifung des Brommethylacetessigäthers in der Kälte mit Alkalien die Tetrinsäure dargestellt. Bei dieser Reaction entsteht zuerst das Natriumsalz der Brommethylacetessigsäure, aber da Halogen und

[1]) Ann. Chem. **146**, 348.
[2]) Ber. 1878, S. 1016.
[3]) Ann. chim. phys. [5] **20**, 451.

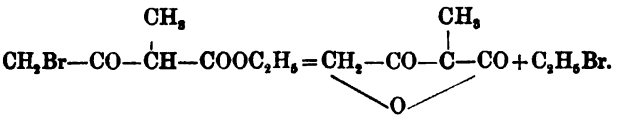
Digitized by Google

Natroxyl in der γ-Stellung nicht bestehen können, so findet sogleich eine Abspaltung von NaCl unter Bildung eines Lactons statt:

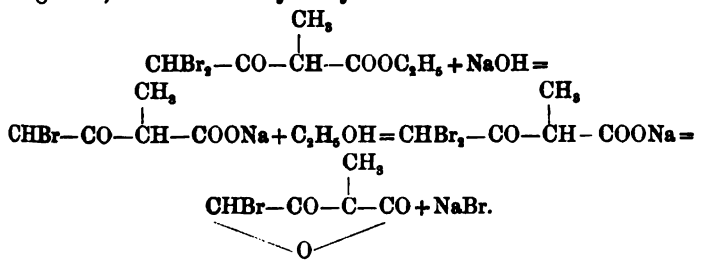


Demnach ist die Tetrinsäure das Lacton der Hydroxymethylacetessigsäure, und die Eigenschaften des Körpers stimmen mit dieser Auffassung überein. Allerdings hat Demarcay einige wasserfreie Salze beschrieben, aber das Lacton ist eigentlich ein Aether und wird sich gegen Basen ganz wie der Acetessigäther verhalten, nur sollte es eine noch kräftiger salzbildende Substanz sein.

Mit dieser Constitution der Tetrinsäure[1]) ist in Uebereinstimmung die Beobachtung von Pawlow[2]), dass sie beim Erhitzen des Brommethylacetessigäthers entsteht:



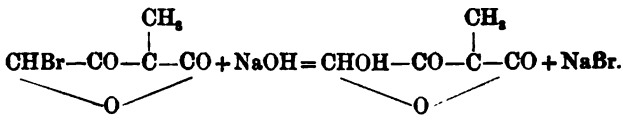
Auf ähnliche Weise verhält sich der Dibrommethylacetessigäther, indem ein Hydroxylacton entsteht:



[1]) Die Untersuchung der Tetrin- und Oxysäuren und ihrer Homologen von diesem Standpunkt aus wird in meinem Laboratorium ausgeführt. Ich beabsichtige auch, die Bromacetessigäther in ähnlicher Weise zu bearbeiten, sowie vergleichende Versuche über das Verhalten von Chloracetessigäther anstellen zu lassen.

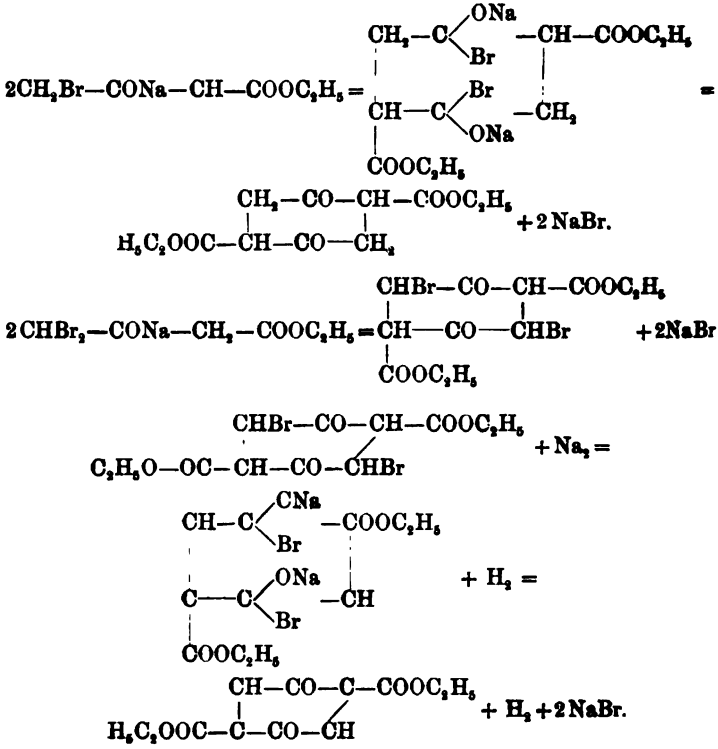
[2]) Ber. 1883, 186.

Digitized by Google

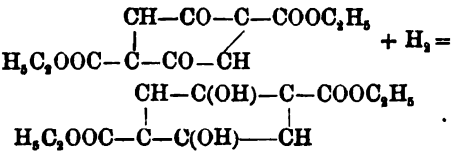


Es ist demnach die Oxytetrinsäure als das Lacton der Dihydroxymethylacetessigsäure aufzufassen.

Wie kommt es nun, dass bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf die Mono- und Dibromacetessigäther völlig verschiedene Produkte sich bilden? Es wird aber die Bildung des Succinylbernsteinäthers und der Dioxyterephthalsäure leicht verständlich bei der Ueberlegung, dass in diesen Reactionen Verseifung nicht stattfinden kann, sondern sich Natriumderivate der gebromten Aether bilden. Nun wirken zwei Mol. der gebromten Natriumderivate auf einander ein, indem Bromnatrium sich abspaltet:



Der bei der Reaction nascirende Wasserstoff wirkt nun auf den entstandenen Chinondicarbonäther ein, wobei das entsprechende Hydrochinonderivat entsteht:



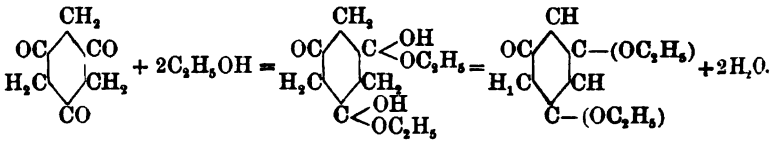
Wie oben gezeigt wurde, geht bei der Einwirkung von Brom auf Acetessigäther das Brom in die γ-Stellung, da die α-Wasserstoffe durch die negativen Radicale derartig negativ werden, dass sie bis zu gewissem Grade geschützt sind. Wie werden sich nun die Methyl- und die Methylenwasserstoffe des Acetessigäthers gegen ein Element verhalten, das noch negativer ist als das Brom? Offenbar musste, um die Methylenwasserstoffe gegen die Einwirkung eines solchen Elements zu schützen, auch die relative Negativität derselben entsprechend erhöht werden. Durch diese Betrachtungen findet eine höchst merkwürdige Thatsache eine Erklärung, dass, während Brom die γ-Wasserstoffe ersetzt, bei Anwendung von Chlor die α-Wasserstoffe des Acetessigäthers der Substitution unterliegen. Während die α-Wasserstoffatome genügend negativ sind, um sich verhältnissmässig stabil gegen Brom zu verhalten, vermögen sie nicht, der Verwandtschaft des viel negativeren Chlors zu widerstehen. Man hat nur die Eigenschaften der analogen Brom- und Chloracetessigäther zu vergleichen, um sich zu überzeugen, dass sie grundverschiedene Körper sind; so giebt z. B. Dibromacetessigäther Natriumderivate und condensirt sich mit Aldehyden, während der Dichloracetessigäther keine Metallderivate bildet und ebenso wenig Condensationsprodukte mit Aldehyden zu liefern im Stande ist.

Nach den schönen Versuchen von v. Baeyer[1]) über Phloroglucin ist diese Verbindung das symmetrische Triketohexahydrobenzol, während die Metallverbindungen derselben von dem Trihydroxybenzol sich ableiten. Diese letzte That-

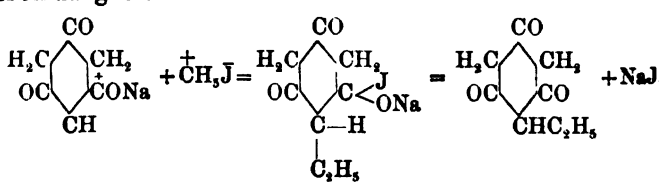
[1]) Ber. 1886, 159.

Digitized by Google

sache leitet v. Baeyer von der Unlöslichkeit des Aethylderivates in Kalilauge ab. Es ist aber diese Verbindung nicht direct aus einem Metallderivat des Phloroglucins dargestellt, sondern durch Einwirkung[1]) von Jodäthyl auf das Kaliumderivat des Diäthylphloroglucins erhalten worden. Das Diäthylphloroglucin aber ist durch die Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Phloroglucin dargestellt worden, und über den Verlauf dieser merkwürdigen Reaction kann man sich wohl nur vorstellen, dass zuerst eine Addition und dann, wegen der Salzsäure, eine Abspaltung von Wasser stattfindet:



Ein Körper von dieser Constitution könnte allerdings noch wie der Acetessigäther sich verhalten, indem die Gruppe $CO-CH_2$ in $C-ONa-CH$ übergeht, aber bei der Einwirkung von Aethyljodid auf dieses Salz würde keine Addition stattfinden. Aus demselben Grunde kann man kein Kohlenstoffhomologes bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Trinatriumphloroglucin erwarten; wenn man dagegen von einem Mononatriumphloroglucin ausginge, so liesse sich vielleicht ein Homologes darstellen, da man hier ein theilweise reducirtes Benzolderivat hat, welches einen durch Natroxyl relativ positiven Kohlenstoff enthält, und damit ein durch Carboxyl relativ negatives ungesättigtes Kohlenstoffatom in Verbindung steht:



Es liegt nahe, die bei dem Acetessig- und Malonsäureäther entwickelten Verhältnisse auch bei anderen ähnlichen

[1]) Will u. Albrecht, Ber. 1884, 2107.

Digitized by Google

Verbindungen anzuwenden. Nach meiner Meinung existirt überhaupt kein sauerstoffhaltiges Produkt, worin ein Metall direct an Kohlenstoff gebunden ist, sondern es ist stets mit dem Sauerstoff verbunden. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass in dieser Classe von Verbindungen die Erhöhung der Negativität des Wasserstoffs, wodurch die Ersetzung desselben durch Metalle möglich wird, gerade durch die Anhäufung von solchen negativen sauerstoffhaltigen Radicalen bedingt ist, aber dadurch entsteht ein Sauerstoff von solcher Negativität, dass er die Umlagerung in Natroxyl veranlassen wird. Das stabile Natriumderivat des Diacetylmethans ist demnach durch die Formel:

$$CH_3C—CONa—CH—CO—CH_3,$$

das des Phenylsulfonessigäthers durch:

$$H_5C_6—SO_2—CH—C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$$

oder: $$H_5C_6—S\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}—CH—COOC_2H_5,$$

die Natriumverbindung des Methylendiäthylsulfons durch:

$$H_5C_2—S\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}—CH—SO_2—C_2H_5,$$

die des Nitromethans durch: $H_2C—N\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix}$ zu repräsentiren. Die Bedingungen, welche die Bildung von ächten Homologen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf solche Natriumverbindungen veranlassen, gehen aus den obigen Betrachtungen genügend hervor; es sei nur auf das Natriumnitromethan hingewiesen, worin offenbar der Stickstoff nicht genügend positiv und der Kohlenstoff nicht hinreichend negativ sind, um die Spaltung des Alkyljodids in Alkyl und Jod zu bewirken, es müssten deshalb bei dieser Verbindung Reactionen verlaufen, wobei Alkyl mit Sauerstoff in Verbindung tritt.

Die Reactionen, in welchen die Umlagerung des labilen Natriumacetessigäther in die stabile Natroxylform stattfindet, kommen sehr häufig bei stickstoff- und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen vor, wobei das zuerst an Stickstoff gebundene Natrium an Sauerstoff übergeht. Die Bedingung einer solchen Umlagerung ist, dass die Negativität

Digitized by Google

des Sauerstoffs genügend erhöht wird, und in den meisten Fällen lassen sich bei bekannter Constitution der Verbindung die hierzu nöthigen Bedingungen voraussagen.

Da die Cyan- und Thiocyansäuren eigentlich die Prototypen dieser Classe von Verbindungen sind, so mögen sie zuerst betrachtet werden. Die Bildung von Kaliumcyanat und Thiocyanat aus Kaliumcyanid kann mit Annahme der Constitution KCN nur auf die eine Weise vor sich gehen, dass der Sauerstoff oder Schwefel sich zwischen Kalium und Kohlenstoff einschiebt. Dabei entsteht KO—CN und KS—CN, aber bekanntlich liefern diese Verbindungen bei der Ersetzung von Kalium durch Alkyl total verschiedene Classen von Verbindungen. Es lässt sich aber zeigen, dass diese Thatsachen vollständig in Uebereinstimmung mit den obigen Constitutionen sind und dass der scheinbare Widerspruch darin liegt, dass man die Verschiedenheiten der Eigenschaften von Sauerstoff und Schwefel nicht genügend berücksichtigt hat. Während Sauerstoff unter keiner Bedingung anders als ein zweiwerthiges Element wirkt, kann ein zweiwerthiger positiver Schwefel[1]) durch Addition sechswerthig werden. Wenn nun der Schwefel in einer Verbindung wie Methylsulfid schon in der Kälte sich mit Methyljodid verbindet, kann man angesichts dieser Thatsache bezweifeln, dass sich der Schwefel im K_2S ungleich verhalten wird? dass dieser positive Schwefel sich weit leichter mit Methyljodid verbinden kann? Offenbar ist die Annahme, dass Methyljodid, wenn es auf Kaliumsulfid einwirkt, das Methylsulfid durch Substitution bildet, eine rein willkürliche, sie ist sogar unwahrscheinlich. Die dabei sich abspielenden Vorgänge können durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$K_2S + CH_3J = K_2{=}S\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix} = K{-}S{-}CH_3 + KJ$$

$$K{-}S{-}CH_3 + CH_3J = K{-}S\begin{matrix}J\\CH_3\\CH_3\end{matrix} = S\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + KJ.$$

[1]) Schwefel in dem Zustand, wo er sich mit Alkyljodiden verbindet, wird im Folgenden positiv genannt, ebenso auch Stickstoff, welchem diese Eigenschaft zukommt.

Digitized by Google

Das Gleiche betrifft die Einwirkung von Alkyljodiden auf Kaliumsulfhydrat, da auch in diesem Fall die Annahme einer Substitution ganz ohne Begründung ist. Der Schwefel ist wohl viel positiver, als der des Methylsulfids, wird auch deshalb mit Alkyljodiden ausserordentlich leicht sich verbinden; man ist berechtigt, noch weiter zu gehen und die Existenz von positivem Schwefel in Schwefelwasserstoff anzunehmen. Im Kaliumsulfocyanid kann ein solcher positiver Schwefel nicht allein existiren, sondern auch der Stickstoff ist wahrscheinlich im positiven Zustand. Offenbar erstreckt sich aber der Einfluss des Kaliums mehr auf den Schwefel, als auf den Stickstoff, daher ist es bei der Einwirkung von Aethyljodid der positive Schwefel, welcher die Addition bewirkt:

$$KSCN + C_2H_5J = K-S\begin{matrix} J \\ \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ CN \end{matrix} = C_2H_5SCN + KJ.$$

Im Silbercyanat[1]) dagegen ist die Addition von Aethyljodid zu dem Sauerstoff nicht möglich, es ist aber wahrscheinlich, dass der Stickstoff positiv ist und daher die Addition sich an dem Stickstoff vollziehen kann:

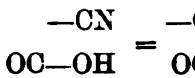
$$Ag-O-C-N + C_2H_5J = AgO\overset{\overset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{C}-N-J = O-C-N-C_2H_5 + AgJ.$$

Während die Verwandtschaft des Kaliums und Silbers zu dem stark negativen Sauerstoff oder Schwefel obigen Körpern Stabilität verleiht, sind die entsprechenden Wasserstoffverbindungen in einem ungünstigeren Zustande. Man hat die HO—CN mit OCNH zu vergleichen, um zu erkennen, dass in der letzteren Constitution die negativen und positiven Atome sich gegenseitig weit vollkommener neutralisiren, als in der ersten, da hier das negative Hydroxyl mit negativem Cyan in Verbindung steht. In der That ist nicht allein die Hydroxylconstitution im labilen Zustand, sondern selbst wenn man den Wasserstoff durch das posi-

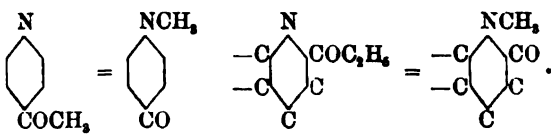
[1]) Offenbar kann man aus der Bildung von Alkylisocyanaten bei der Destillation von Kaliumcyanat mit Alkylsulfaten keinen Schluss auf die Constitution des Kaliumcyanats ziehen.

Digitized by Google

tivere Alkyl ersetzt, sind die Alkylverbindungen nur in der Kälte beständig, und beim Erhitzen gehen sie in die Carbimidkörper über. Es ist dies nicht allein für den Sauerstoff, sondern auch für die entsprechenden Schwefelverbindungen eine charakteristische Eigenschaft, und diese Erscheinung kommt selbst bei geschlossenen Ringen vor. Man begegnet diesem Uebergang so häufig, dass der folgende Satz wohl berechtigt ist: Alle Verbindungen, welche die Gruppen R—O—C—N und R—S—CN oder R—O—C—NH und R—S—C—NH enthalten, werden sich durch Erhitzen in die isomeren Körper OC—NR und SCNR, oder OC—NHR und SC—NHR überführen lassen. Wie durchgreifend diese Erscheinung ist, ersieht man aus dem freiwilligen Uebergang von Orthocyanbenzoësäure in Phthalimid,[1]) indem hier Cyan und Hydroxyl, obwohl sie nicht in directer Verbindung mit einander sind, sich umlagern (nur wegen der der γ-Stellung eigenthümlichen innigen Beziehung):



Dass diese Umsetzung selbst bei ringförmigen Derivaten vorkommt, ergiebt sich aus den Versuchen von Haitinger und Lieben[2]) über Methoxypyridin, welches beim Erhitzen in Methylpyridon übergeht, und aus denen von Knorr[3]), welcher nachwies, dass Methoxylepidin in Methyllepidon sich umlagert:



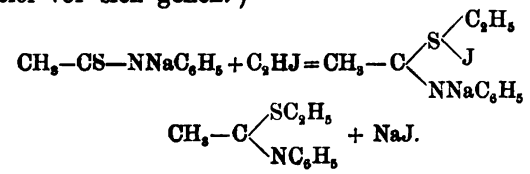
Selbstverständlich findet der Uebergang um so schwieriger Statt, je positiver das Kohlenwasserstoffradical ist, daher geht Methylsulfocyanid erst bei sehr hoher Temperatur in Methylsenföl über, während bei den Allylverbindungen, wo

[1]) Sandmeyer, Ber. 1885, S. 1499.
[2]) Mon. 1885, 279.
[3]) Ann. Chem. 236, 104.

Digitized by Google

Methyl durch das weit weniger positive Allyl ersetzt wird, die Umlagerung schon bei mässiger Temperatur vor sich geht.

Der Vorgang, welcher stattfindet, wenn man Natrium an die Stelle von Wasserstoff im Carbimid oder Thiocarbimid setzt, ist daher vollkommen analog dem des Acetessigäthers, es bilden sich zuerst die labilen Verbindungen OCNNa und SCNNa, die wegen des negativen Sauerstoffs und Schwefels sich in NaOCN und NaSCN umlagern. Dass Sauerstoff nur in stark negativem Zustande eine solche Umlagerung bewirken kann, lässt sich gerade bei solchen Körpern mit Leichtigkeit beweisen; denn während der Carbonylsauerstoff des Carbimids die genügende Negativität besitzt, ist er bei den Säureamiden derartig durch das positive Alkyl und Amid abgeschwächt, dass die Natriumderivate derselben das Metall mit Stickstoff verbunden enthalten. Bei den Säurethioamiden gestaltet sich das Verhältniss etwas verschieden, da sie positiven Schwefel enthalten, wie aus der Addition von Alkylhaloiden hervorgeht. Der positive Zustand des Schwefels wird aber noch erhöht, wenn man an die Stelle eines Amidwasserstoffs Natrium bringt. Man hat sich auf die Bildung von Verbindungen, worin Schwefel durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf die Natriumderivate von Thioamiden mit Alkyl verbunden ist, bezogen[1]), indessen kann die Reaction durch Addition der Alkylhaloide an dem positiven Schwefel vor sich gehen.[2])



$$CH_3-CS-NNaC_6H_5 + C_2HJ = CH_3-C(S\,C_2H_5\,J)(NNaC_6H_5) = CH_3-C(SC_2H_5)(NC_6H_5) + NaJ.$$

[1]) Wallach, Ber. 1878, 1591; 1879, 1061; 1880, 527, sowie Liebermann, Ann. Chem. 207, 158.

[2]) Es ist auch nicht unmöglich, dass, obwohl der Schwefel in den Thioamiden relativ positiv ist, er doch genügende Verwandtschaft mit Natrium hat, um eine Wanderung des Natriums zu bewirken. Entscheidende Versuche über diesen interessanten Gegenstand sind leider nicht vorhanden, wahrscheinlich würde das Verhalten von Chlorkohlensäureäther und Säurechloriden zu Metallderivaten darüber Licht verbreiten.

Digitized by Google

Mit der obigen Hypothese stehen die von v. Baeyer und seinen Schülern entwickelten Ansichten über die Constitution von Isatin, Carbostyril und ähnlichen Verbindungen im Widerspruch. Bekanntlich nimmt v. Baeyer in seiner „Pseudoform"-Hypothese an, dass Isatin und Carbostyril Lactimverbindungen sind, und dass man nur lactamartige Derivate aus den alkylirten Amidosäuren erhalten kann. Es scheint mir aber, dass die Anwendung der oben entwickelten Ansichten auf diesen Gegenstand die Lactamconstitutionen der freien Verbindungen sehr wahrscheinlich machen, sowie das ganze Verhalten solcher Verbindungen ins Klare setzen werden. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass selbst in geschlossenen Ringen die Lactimconstitution nicht sehr beständig ist, da sogar die lactimartigen Alkyloxylderivate beim Erhitzen in Lactamverbindungen übergehen. Man dürfte daher bei einem lactimartigen Isatin, wenn es existenzfähig wäre, wohl eine noch geringere Stabilität erwarten; bekanntlich aber erleidet das Isatin beim Erhitzen keine Aenderung. Zur Bestätigung der lactamartigen Constitution lässt sich eine ziemliche Anzahl von Thatsachen hervorheben; es sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden. Nach v. Baeyer[1]) liefert der Dibromisatinsäureäthyläther beim Erhitzen Alkohol und Dibromisatin, welches man demnach als eine Lactamverbindung ansehen muss. Es ist dieses Lactam aber in jeder Hinsicht dem Isatin analog, und man wird es auch wohl auf analoge Weise erhalten können. Nach v. Baeyer liefern nur die lactimartigen Derivate Indigo durch Reduction; wie kommt es, dass Isatin, wenn es ein solcher Körper wäre, durch Reduction nicht in Indigo übergeht? Nach den Versuchen von Suida[2]) liefert Isatin mit Essigsäureanhydrid ein Acetylisatin, worin Acetyl mit Stickstoff in Verbindung ist. v. Baeyer glaubt diese Thatsache mit der Annahme einer Addition zu erklären, indessen muss man hier annehmen, dass zwei stark negative Radicale sich an Kohlenstoff und

[1]) Ber. 1882, 2099; 1883, 2203.
[2]) Das. 1874, 585.

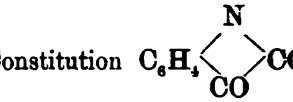
Digitized by Google

Stickstoff, wenn beide in stark negativem Zustand sich befinden, sich addiren, wofür meines Wissens kein Beispiel vorhanden ist.

v. Baeyer gründet seine Auffassung der Lactimconstitution des Isatins und Carbostyrils hauptsächlich auf die Bildung von Alkylderivaten des Isatins durch Behandlung von dessen Salzen mit Alkyljodiden, welche Alkyloxyl enthalten, und auf die interessante Synthese des Aethoxylchinolins aus Orthoamidozimmtäther.[1]) Es lässt sich aber zeigen, dass Schlüsse auf die Constitution des freien Isatins aus seinen Salzen nicht statthaft sind, ebensowenig wie aus der Synthese des Aethoxy-Chinolins. Friedländer und Weinberg erhitzten den Amidozimmtäther in alkoholischer Lösung mit Zinkchlorid, also mit einem stark wasserentziehenden Mittel. Offenbar kann unter diesen Verhältnissen nur Wasser aus der Verbindung entzogen werden; denn selbst wenn man die geringe Affinität von Zinkchlorid für Alkohol in Betracht ziehen wollte, würde eine solche Condensation durch den schon reichlich vorhandenen Alkohol unmöglich sein. Ein solcher Versuch gewährt sicherlich keinen Einblick in den Vorgang der Synthese von Carbostyril aus der freien Amidozimmtsäure. Aber theoretisch ist eine Lactimbildung unwahrscheinlich, da zur Trennung von einem Sauerstoff und zwei Wasserstoffen von Kohlenstoff und Stickstoff wohl ein grösserer Aufwand von Energie nöthig ist, als von einem Hydroxyl und 1 At. Wasserstoff. Es ist oben schon auf das Zerfallen von Dibromisatinsäureäther in Alkohol und Dibromisatin hingewiesen worden, und dieser Versuch gewährt einen Einblick in die Constitution des Isatins. Hat das Isatin die Lactamconstitution, so sollte mittelst Natronlauge zuerst die Verbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NNa\\CO\end{matrix}\right\rangle CO$ entstehen, eine Gruppirung, die bei den Metallderivaten der Säureamide stabil ist. In dem Isatinderivat aber ist der Sauerstoff des mit Stickstoff verbundenen Carbonyls durch die negative

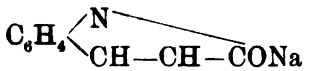
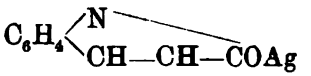
[1]) Friedländer u. Weinberg, Ber. 1882, 2105.

Digitized by Google

Gruppe C_6H_4—CO in weit negativerem Zustand vorhanden, als in den Amiden; und dadurch wird seine Verwandtschaft zu dem Metall derartig erhöht, dass eine Wanderung des Natriums an Sauerstoff stattfinden wird, und darum hat die stabile Natriumverbindung die Constitution  .

Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die aus dem Natriumderivat dargestellte Silberverbindung findet eine Addition nicht Statt, vielleicht weil der mit Carbonyl und Stickstoff verbundene Kohlenstoff zu negativ ist, sondern eine Substitution; und daher leiten sich die Alkylverbindungen von dem Lactim ab.

Ein ganz ähnlicher Verlauf findet bei dem Carbostyril Statt; nur in diesem Fall ist der Carbonylsauerstoff durch eine Gruppe C_6H_4—CH—CH beeinflusst, die weit weniger negativ ist, als C_6H_4—CO. Daher kommt es, dass das Natriumderivat desselben bedeutend unbeständiger ist, als das Natriumisatin, auch, wie Friedländer und Müller[1]) bewiesen haben, schon durch Wasser und Alkohol zersetzt wird und überhaupt nur in Lösung bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge existenzfähig ist. Hierdurch wird das Verhalten des Carbostyrils vollkommen erklärt. Lässt man Aethyljodid in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge auf Natriumcarbostyril, oder auf das unlösliche und deshalb stabile Silbersalz einwirken, so wird das Aethoxychinolin gebildet, da diesen Metallderivaten die Constitutionen

 und 

zukommen; arbeitet man dagegen unter Verhältnissen, wo diese Salze unbeständig sind, wie bei Gegenwart von viel Wasser oder nicht genügend Natronhydrat, so wirkt das Aethyljodid nicht auf das Salz, sondern auf das freie, lactamartige Carbostyril ein, und es wird das lactamartige Aethylcarbostyril gebildet.[2]) Diese Verhältnisse sind es, die

[1]) Ber. 1887, 2009, auch 1882, 1422 u. 1885, 1528.

[2]) Selbstverständlich wird man, wenn nicht genügend Wasser

Digitized by Google

Friedländer und Weinberg für die Lactam- oder Lactimbildung von Homologen bewiesen haben, und es scheint mir aus ihren Versuchen klar hervorzugehen, dass freies Carbostyril und die Metallderivate desselben Körper eine verschiedenartige Constitution besitzen.

Die von v. Baeyer und seinen Schülern[1]) beobachteten Reactionen des Isatins sind vollkommen in Uebereinstimmung mit obiger Hypothese. Ersetzt man den Imidwasserstoff durch Alkyl, so können diese Alkylisatine sich nur als neutrale Körper verhalten, da kein noch ersetzbarer Wasserstoff darin vorhanden ist; deshalb können sie nur Wasser aufnehmen, um ein äthylisatinsaures Salz zu bilden. Reducirt man Isatin zu Oxindol, so findet nach v. Baeyer eine Umlagerung von einer lactimartigen zu einer lactamartigen Verbindung Statt; dieselbe Veränderung geht vor sich, wenn man Isatin mit Toluol verbindet; dagegen geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure das lactamartige Oxindol wieder in eine Lactimverbindung über. Diese sonst befremdlichen Thatsachen lassen sich nun leicht erklären. Ersetzt man das β-Carbonyl des Isatins durch Methylen, so wird die Negativität des Carbonylsauerstoffs derartig verringert, dass er nicht mehr die Wanderung des Natriums bewirken kann; daher existiren nur Metallderivate des Oxindols, worin Metall mit Stickstoff verbunden ist. Auf gleiche Weise wirkt die Ersetzung des Sauerstoffs durch Toluyl; trotzdem dass dieses Radical negativ ist, reicht es nicht aus, um den Carbonylsauerstoff derartig negativ zu machen, dass er die Natriumwanderung veranlassen kann; dagegen wird, wenn man die Methylenwasserstoffe des Oxindols durch die negative Gruppe NOH ersetzt, ein Carbonylsauerstoff von genügender Negativität erhalten. Derivate des Isatins brauchen wohl vom obigen Standpunkt aus nicht weiter betrachtet zu wer-

---

vorhanden ist, um das Natriumsalz völlig zu zersetzen, ein Gemisch von lactam- und lactimartigen Alkylderivaten erhalten.

[1]) v. Bayer u. Oekonomides, Ber. 1882, 2093; v. Baeyer, das. 1883, 2188; v. Baeyer u. Comstock, das. 1704; v. Baeyer u. Lazarus, das. 1885, 2637.

Digitized by Google

den, etwa mit Ausnahme des Indoxyls. Nach v. Baeyer kommt dieser Verbindung die Constitution $C_6H_4\begin{<}{C(OH)}{NH}{>}CH_2$ zu, indessen ist ein Alkylderivat, worin Alkyl an Sauerstoff gebunden ist, nicht aus dem Indoxyl, sondern nur aus dem Indoxylcarbonsäureäther erhalten worden. In dem Aether sind offenbar die Verhältnisse des Benzoylessigäthers vorhanden, nur ist die Negativität des Ketonsauerstoffs durch NH abgeschwächt. Wenn man den Aether mit Natriumäthylat behandelt, so entsteht das labile Natriumsalz

$$C_6H_4\begin{<}{NH}{CO—CNa—COOC_2H_5},$$

welches in die stabile Verbindung

$$C_6H_4\begin{<}{NH}{CONa—C—COOC_2H_5}$$

übergeht; dieses Salz liefert aber Alkyloxyl, da der Kohlenstoff nicht genügend negativ ist, um Alkyljodide zu spalten. Behandelt man die freie Säure mit salpetriger Säure, so findet gerade wie beim Acetessigäther Kohlendioxydabspaltung statt, unter Bildung von $C_6H_4\begin{<}{NH}{CO}>C—NOH$, welches glatt in Isatin übergeführt werden kann. Bei dem Indoxyl $C_6H_4\begin{<}{NH}{CO}>CH_2$ ist sehr wahrscheinlich der Methylenwasserstoff nicht genügend negativ, um sich durch Metalle ersetzen zu lassen, und man wird wohl nur Metallderivate erhalten können, wenn Metall mit Stickstoff in Verbindung steht.[1])

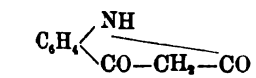
---

[1]) v. Baeyer, Ber. 1881, 1743; 1882, 782. Verhältnisse, die denen bei dem Indoxylcarbonäther und Isatin ähnlich sind, kommen bei dem γ-Oxycarbostyril u. Chinisatin vor. Erstere Verbindung ist nach v. Baeyer $C_6H_4\begin{<}{N}{COH—CH—COH}$, es scheint mir aber, dass die Constitution

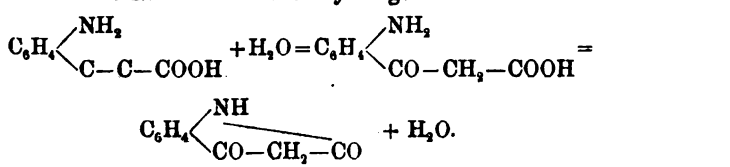
Digitized by Google

Reducirt man das Carbostyril zu Hydrocarbostyril, so wird der Carbonylsauerstoff, der schon im Carbostyril nur unter den günstigeren Verhältnissen die Wanderung des Natriums bewirken kann, weniger negativ, und man wird von Hydrocarbostyril nur Metallderivate erhalten können, worin das Metall an Stickstoff stabil gebunden ist. Ganz ähnlich dem Carbostyril ist das Methyllepidon in seinem Verhalten gegen Basen; in der That ist die Untersuchung von Knorr[1]) über diesen Gegenstand besonders geeignet, obige Hypothesen zu stützen. Dagegen kann man bei der Pyridoncarbonsäure[2]) keine Wanderung des Natriums erwarten, und noch weniger bei dem Pseudolutidostyril.[3]) In dem ersten Fall ist allerdings das Carbonyl unter dem Einfluss der ungesättigten Gruppe CH—CH; allein, wie aus dem Verhalten des Carbostyrils hervorgeht, reicht selbst die bedeutend negativere Gruppe C_6H_4—CH—CH nur eben aus, um die Natriumumlagerung zu veranlassen.

Man kann das Verhalten von γ- und δ-Amidosäuren bei der Condensation und das der entstandenen Körper gegen Basen in den folgenden Sätzen zusammenfassen: Wenn Wasser aus dem Amid und Carboxyl einer Amidosäure austritt, so bilden sich stets lactamartige Körper. Ist das mit NH verbundene Carbonyl solcher fünf- und sechsgliedrigen Lactame mit der negativen Gruppe C_6H_4—CH—CH[4]) oder mit einem



viel wahrscheinlicher ist, und die Verbindung demnach das Lactam der Amidobenzoylessigsäure ist:



[1]) Ann. Chem. 236, 69.

[2]) v. Pechmann u. Welsh, Ber. 1884, 2384; 1885, 317.

[3]) Hantzsch, das. 1884, 2903.

[4]) Irgend eine Gruppe, die stärker negativ ist als C_6H_4— CH—CH, sollte auf ähnliche Weise auf den Sauerstoff wirken.

Digitized by Google

Carbonyl in Verbindung, so wird der Sauerstoff des ersten Carbonyls dadurch genügend negativ, um das Metall in Metallderivaten solcher Lactame zu veranlassen, vom Stickstoff an diesen Sauerstoff zu wandern; demnach sind die stabilen Metallderivate, die man aus solchen Lactamen erhält, Derivate der isomeren Lactime. Ersetzt man das Metall durch Wasserstoff, so geht das zuerst gebildete Lactim wieder in ein Lactam zurück.[1])

In den vorliegenden Betrachtungen ist häufig eine Addition bei solchen Reactionen angenommen worden, wobei man jetzt ziemlich allgemein eine Substitution vorauszusetzen pflegt. Es scheint mir aber, dass solche Additionen nicht selten vorkommen, sondern sehr häufige Erscheinungen bei chemischen Synthesen sind, und dass mit einer solchen Annahme viele, bis jetzt ganz unverständliche Reactionen klar werden.

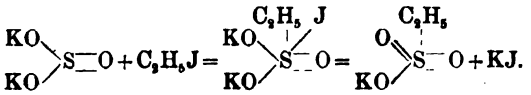
Früher ist allgemein angenommen worden, dass in der Schwefelsäure und in Alkylsulfinsäuren der Wasserstoff an Sauerstoff gebunden ist, aber seit den Synthesen von Alkylsulfonsäuren aus neutralen Sulfiten und Sulfonen aus Salzen von Alkylsulfinsäuren scheint man diese Ansicht aufgegeben zu haben. Es braucht hier nicht näher erörtert zu werden, dass, während eine solche Ansicht die obigen Reactionen sehr gut erklärt, bei der Anwendung solcher Constitutionen auf andere Reactionen man geradezu zu den unverständlichsten Resultaten gelangt. Man hat durch die Annahme, dass zuerst wahre Aether der Säuren entstehen, die Widersprüche zu vermeiden gesucht, allein diese Erklärung lässt sich auch nicht consequent durchführen.[2]) Vollkommen verständlich

[1]) Inwiefern diese Regel auch bei anderen Gruppen von Verbindungen, die NH—CO enthalten, angewendet werden kann, lässt sich vor der Hand nicht bestimmen. Bei dem Thiooxindol wird man wahrscheinlich herausfinden, das Alkyljodid lactimartige Derivate liefern werde, da es wohl positiv sein würde. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Isatinsilber sollte ein isomeres Acetylderivat sich bilden. Auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf freies Isatin und auf Isatinsilber sollten isomere Derivate entstehen.

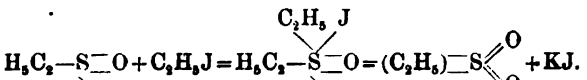
[2]) Ber. 1885, 2508.

Digitized by Google

wird aber die Bildung von Alkylsulfonsäuren aus Sulfiten, wenn man annimmt, dass der Schwefel in solchen Salzen durch das stark positive Metall im positiven Zustand sich befindet und daher sich mit Alkylhaloiden verbinden kann. Nach dieser Annahme findet zuerst eine Addition und darauf eine Abspaltung von Metallhaloid Statt:



Geht man von dem Silbersulfid aus, so erfolgt ein ähnlicher Vorgang, unter Bildung des Silberäthylsulfinats; auf diesen Körper kann nun das Aethyljodid nur durch Substitution einwirken, da der Schwefel schon sechswerthig ist. Ganz analog ist nun die Bildung eines Sulfons aus einem sulfinsaurem Salz:



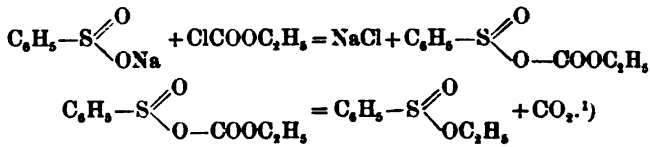
Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht glaube ich in den Versuchen von Otto und Rössing[1]) über das Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen Natriumphenylsulfinit zu finden. Bekanntlich addiren sich die Alkylhaloide zu Trialkylaminen, während diese Eigenschaft einer aus zwei Radicalen bestehenden Verbindung nicht zukommt. Auch die Alkylsulfide[2]) vereinigen sich nicht mit solcher Verbindung, und obwohl das Verhalten derselben gerade gegen Chlorkohlensäureäther nicht untersucht worden ist, so darf man wohl annehmen, dass er noch eher mit dem viel weniger positiven Schwefel des Natriumsulfinits sich verbinden würde, als mit Trimethylamin. Wenn Chlorkohlensäureäther sich nicht mit dem Schwefel verbinden kann, so ist die Einwirkung nur durch Substitution möglich, es entsteht durch Austausch von Natrium gegen Carbäthoxyl der wegen der Anhäufung von negativen Radicalen unbeständige,

[1]) Ber. 1885, 2493.

[2]) Cahours, Compt. rend. 81, 1164.

Digitized by Google

in CO_2 und Aethylphenylsulfinit zerfallende gemischte Kohlensäureäther:



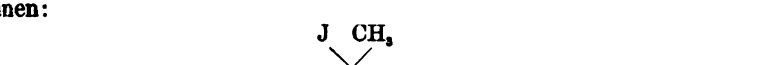
Dieselbe Schwierigkeit, die Constitution von Natriumsulfit aus seinem Verhalten gegen Alkylhaloide zu ermitteln, findet man bei der Beurtheilung der Constitution von Nitriten und Cyaniden, nur hier in erhöhter Weise, da die gebildeten Produkte sich nicht allein je nachdem man Salze verschiedener Metalle anwendet, sondern sogar mit der Natur des organischen Radicals ändern. Auch hier hat man die Annahme gemacht, dass die Constitution der Salze von dem Metall abhängig ist, oder dass bei gewissen Metallen das Salz in zwei Formen existirt; aber diese bedenkliche Annahme versagt völlig, wenn man eine Auskunft darüber erhalten will, warum die Produkte von dem angewandten Alkylradical abhängig sind. Ferner ist angenommen worden, dass bei der Umsetzung eine Umlagerung stattfindet, die von der Natur des Radicals abhängig ist, allein hier wird die Bildung von verschiedenen Produkten unverständlich, je nachdem man Salze verschiedener Metalle anwendet, und dadurch dass man dabei Umlagerungen annehmen muss, die bei den freien Substanzen unter diesen Bedingungen nicht ausführbar sind.

Viel verständlicher scheinen mir diese Reactionen, wenn man die Möglichkeit einer Addition annimmt. In Silbernitrit ist der Stickstoff allerdings positiv, offenbar liegt er aber den Grenzen sehr nahe und wird deshalb nur diejenigen Alkylhaloide in Alkyl und Halogen trennen können, welche schwache Verwandtschaft zu einander haben; und zwar je stärker diese Verwandtschaft in der betreffenden Verbindung

[1]) Wahrscheinlich würde man aus Silber- oder Natrium-sulfid durch Chlorkohlensäureäther das Aethylsulfit erhalten. Gerade wegen seiner Trägheit bei der Addition ist der Chlorkohlenäther ein ausgezeichnetes Reagens, um die Constitution von Salzen zu ermitteln, und er wird wohl jetzt häufiger als früher zu diesem Zweck gebraucht werden.

Digitized by Google

ist, desto mehr wird der Vorgang durch directe Substitution vor sich gehen. Vollkommen hiermit in Uebereinstimmung ist nun die Erfahrung.[1]) Mit Methyljodid daher, einer Verbindung, worin Alkyl und Halogen verhältnissmässig schwach gebunden sind, entsteht allein die Nitroverbindung, da der Stickstoff hinreichend positiv ist, um Methyl von Jod zu trennen:



Dagegen bei Aethyljodid ist die Trennung des Alkyls von Jod schon schwieriger[2]), es entsteht daher neben Nitroäthan schon viel Aethylnitrit durch directe Substitution, und überhaupt werden die relativen Mengen der gebildeten Nitroverbindungen mit der Reactionsfähigkeit des Alkyljodids zunehmen. Es kann aber der Fall vorkommen, dass die Verwandtschaft zwischen Alkyl und Jod so gross ist, dass der Stickstoff sie gar nicht zu trennen vermag, daher nur Alkylnitrit bei der Einwirkung entstehen kann. Dieser Fall kommt bei dem trägen tertiären Butyljodid vor, welches mit Silbernitrit das Butylnitrit als alleiniges Produkt liefert.[3]) Wendet man eine Lösung von Kaliumnitrit und Alkyljodid an, so finden sich hier Verhältnisse, die zur directen Substitution viel günstiger sind, als bei dem unlöslichen Silbersalz; zuerst hat man ein stärker positives Metall, wodurch Substitution begünstigt wird, und ebenso in dieser Richtung wirkt wohl die Anwendung einer Lösung. Man kann sich vorstellen, dass, obwohl der Stickstoff im Kaliumnitrit positiver ist, als im Silbernitrit, dieser Unterschied nicht ausreicht, um die grössere Verwandtschaft von Jod zu Kalium zu überwinden, weshalb die Reaction durch Substitution vorgeht. Andererseits wird alles, was die Verwandtschaft von Jod zu dem damit verbundenen Radical vermindert, die Möglichkeit einer Addition begünstigen; hiermit im Zusammenhang ist

[1]) V. Meyer, Ann. Chem. 171, 32; 175, 88.

[2]) Tscherniak, das. 180, 158.

[3]) Offenbar sind diese Resultate mit den Versuchen von Wislicenus (Ann. Chem. 212, 239) über die Reactionsfähigkeit der Alkyljodide in Uebereinstimmung.

Digitized by Google

wohl die Thatsache, dass man in Chloressigsäure und Bromnitromethan das Halogen mittelst Kaliumnitrits durch die Nitrogruppe ersetzen kann, da hier die Umsetzung zum Theil durch Addition an Stickstoff vor sich geht.

Die Discussion über die Bildung von Alkylnitrilen und Isonitrilen wäre nur eine Wiederholung der soeben erörterten Verhältnisse bei den Nitriten und Nitrokörpern, bedarf deshalb keiner weiteren Erläuterung.

In obigen Betrachtungen ist häufig die Rede gewesen von dem Einfluss, welchen negative oder positive Radicale auf die Eigenschaften organischer Verbindungen ausüben, und ich möchte noch einige andere Reactionen von diesem Standpunkt aus erörtern, da nicht allein eine grosse Anzahl von Regelmässigkeiten dadurch erklärt werden, sondern solche Betrachtungen auch als Wegweiser zu organischen Untersuchungen dienen können. Der positiv-negative Gegensatz zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff ist offenbar nicht erheblich, und dies ist wohl der Grund, dass schon geringe Veränderungen in der Constitution organischer Verbindungen die Eigenschaften derselben so wesentlich beeinflussen. Der in Anwendung kommende Satz ist: Wenn in einer organischen Verbindung der Fettreihe ein Wasserstoffatom durch ein relativ negatives organisches Radical ersetzt wird, so ist die neue Verbindung dadurch relativ negativ im Vergleich zu ihrem früheren Zustand, und zwar erstreckt sich dieser Einfluss vorwiegend auf das direct mit der negativen Gruppe verbundene Radical und in untergeordneter Weise auf die anderen Radicale, wobei der Einfluss mit der Entfernung derselben abnimmt. Durch die eingeführte negative Gruppe wird die Negativität des damit verbundenen Kohlenstoffs verhältnissmässig weniger erhöht, als die Positivität der mit diesem Kohlenstoff verbundenen relativ positiven Atome vermindert wird, während die Negativität der verbundenen relativ negativen Atome verhältnissmässig geringer wird als die Negativität des Kohlenstoffs. Der Grad dieser Aenderungen steht in directem Verhältniss zu der Positivität und Negativität des betreffenden Atoms, aber unter keinen Umständen kann der positiv-negative

Digitized by Google

Gegensatz der ursprünglichen Atome dadurch völlig aufgehoben oder umgekehrt werden. Es findet gerade die entgegengesetzte Aenderung statt, wenn ein relativ negatives Radical durch ein Atom Wasserstoff oder ein Wasserstoffatom durch ein relativ positives organisches Radical ersetzt wird.

Ersetzt man einen Wasserstoff des Methyljodids durch die relativ negative Gruppe Carboxyl, so wird die Negativität des Methylkohlenstoffs verhältmässig weniger erhöht als sich die Positivität der Methylwasserstoffe vermindert, daher ist der Gegensatz zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff in der Jodessigsäure ein geringerer als in Jodmethyl, mit anderen Worten, Wasserstoff ist in der letzten Verbindung relativ fester an Kohlenstoff gebunden als in der ersten. Dasselbe Verhältniss findet zwischen Kohlenstoff und Jod statt, da hier die Negativität des Jods verhältnissmässig weniger erhöht wird als die Negativität des Kohlenstoffs, wodurch abermals eine Annäherung des positiv-negativen Gegensatzes bewirkt wird. Wenn man nun in Jodessigsäure die relativ negative Gruppe Carboxyl durch ein relativ positives Atom Wasserstoff ersetzt, so findet die entgegengesetzte Wirkung statt, wodurch der positiv-negative Gegensatz oder die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Jod erhöht wird. Aus diesem Beispiel lässt sich die praktische Regel herleiten, dass durch Einführung einer relativ negativen organischen Gruppe an Stelle eines Wasserstoffs die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu anderen Atomen vermindert, und umgekehrt durch Einführung eines relativ positiven organischen Radicals an Stelle eines Wasserstoffs die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu den damit verbundenen Atomen vermehrt wird.

Wenn man ein At. Wasserstoff des Methyljodids durch Methyl ersetzt, so wird nach voriger Regel die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Jod erhöht, daher ist Jodäthyl weniger reactionsfähig als Methyljodid. Das gleiche findet statt, wenn ein At. Wasserstoff des Aethyljodids durch Methyl ersetzt wird, aber hier sind zwei Fälle möglich. Findet die Ersetzung in dem Methyl statt, so ist offenbar die relative

Digitized by Google

Erhöhung der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu Jod dieselbe, als wenn die Einführung in CH_2J stattfindet, aber die absolute Erhöhung ist viel stärker im letzten Fall als im zweiten, da die positive Gruppe direct auf die Verwandtschaften von Kohlenstoff und Jod einwirkt. Aus diesem Grunde muss das secundäre Propyljodid weniger reactionsfähig sein als das primäre Jodid, und wiederum das tertiäre Butyljodid weniger als die primären und secundären Butyljodide. Es sind dies Regelmässigkeiten, die mit der von Wislicenus ermittelten relativen Reactionsfähigkeit der Alkylhaloide vollkommen übereinstimmen. Ausnahmen von dieser Regel können aber entstehen, wenn die Verbindung Atome enthält, die in der γ- und δ-Stellung zu einander stehen, da solche Atome einen weit stärkeren gegenseitigen Einfluss auf einander ausüben, als ihnen nach unseren jetzigen Constitutionsformeln zukommen sollte. Es zeigen z. B. im Oktyljodid die in der γ- und δ-Stellung gegen das Halogen befindlichen Wasserstoffe eine grössere Anziehung zu demselben, als ihnen ihrer Stellung nach zukommen sollte, wodurch die Verwandtschaft des Jods zu dem damit verbundenen Kohlenstoff abgeschwächt wird. Es wird hierdurch die Thatsache erklärt, dass das Oktyljodid bedeutend reactionsfähiger ist, als es nach obiger Regel sein sollte.[2]) Aber selbstverständlich folgen diese Ausnahmen einer noch aufzustellenden Regel.

Wendet man den Satz an, um den relativ positiven Zustand der ungesättigten Kohlenstoffe des Propylens zu ermitteln, so ergiebt sich, dass der Methinkohlenstoff mehr durch positive Gruppen beeinflusst wird, als der Methylenkohlenstoff, und deshalb relativ am positivsten sein muss. Hierdurch wird die Bildung von Isopropyljodid bei der Addition von Jodwasserstoff zu Propylen erklärt, da der relativ positive Kohlenstoff sich des Halogens des Jodwasserstoffs bemächtigen wird. Man kann aber in irgend einer ungesättigten organischen Verbindung die Stelle voraussagen, die der negativste Theil des sich addirenden Agens ein-

[1]) Ann. Chem. 212, 239.

[2]) Guthzeit, das. 204, 1.

Digitized by Google

nehmen wird, da er mit dem nach elektrochemischen Principien ermittelten positivsten ungesättigten Kohlenstoff sich verbinden wird. Die Regel umschliesst die Markonikoff'sche Regel der Addition von Haloidsäuren zu Kohlenwasserstoffen und die Henry'sche über die Addition von unterchloriger Säure zu denselben, ist aber weit umfassender und zugleich bei den ungesättigten Säuren[1]) gültig, während die angeführten Regeln auf diese Klasse von Verbindungen nicht anwendbar sind. Aber der „positiv-negative Satz" gewährt nicht allein ein Mittel, um den Ort des eintretenden Reagenzes zu bestimmen, sondern auch die relative Leichtigkeit der Addition bei analogen Verbindungen aufzufinden. So muss z. B. das Propylen sich leichter mit Schwefelsäure verbinden als das Aethylen, da der Methinkohlenstoff relativ positiver ist, als die Methylenkohlenstoffe des Aethylens, und noch leichter muss sich das Isobutylen verbinden; in diesen Fällen sind die Versuche bekanntlich der Theorie vorausgegangen.[2]) Im Allgemeinen kann man sagen, dass in ähnlichen ungesättigten Körpergruppen die Addition desto leichter vor sich gehen wird, je positiver der ungesättigte Kohlenstoff ist. Ferner lässt sich die relative Leichtigkeit der Abspaltung von Haloidwasserstoff aus organischen Substanzen ermitteln; es muss aber bemerkt werden, dass solche Zersetzung von der Reactionsfähigkeit des sich abspaltenden

---

[1]) Die Angabe von Hemilian (Ann. Chem. 174, 324), dass hauptsäch die α-Jodbuttersäure bei der Addition von Jodwasserstoffsäure zu der festen Crotonsäure entsteht, ist ein Irrthum. Es soll darüber, sowie über die Addition von Haloidwasserstoffsäuren zu der Allocrotonsäure in nächster Zeit berichtet werden.

[2]) Sehr interessant ist das Verhalten von $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C-CH_2$ und $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-CH-CH_3$ gegen gut abgekühlte, mässig concentrirte Schwefelsäure. Ermittelt man den relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff, so ergiebt sich, dass er in der ersten Verbindung vorhanden ist, da hier Methyl durch einen relativ positiven Kohlenstoff wirkt. In der That hat man eine Methode zur Trennung der Isomeren in dem Verhalten derselben gegen Schwefelsäure aufgefunden, da unter diesen Verhältnissen nur die erste Verbindung sich mit Schwefelsäure vereinigt.

Digitized by Google

Wasserstoffs abhängt und nicht von der Festigkeit des Halogens. Ermittelt man die Reactionsfähigkeit der Methylwasserstoffe des Aethyljodids und der Methylenwasserstoffe des Propyljodids nach dem positiv-negativen Satz, so ergiebt sich, dass die Methylwasserstoffe reactionsfähiger sind, daher wird die Jodwasserstoffsäure sich leichter aus dem Aethyljodid abspalten, als aus dem Propyljodid, und noch leichter wird dies bei der β-Jodpropionsäure stattfinden.

Die Einwirkung von Chlor auf die Alkane ist leider nur wenig untersucht, aber in Uebereinstimmung mit jenem Satze bildet sich normales Propylchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf Propan, da die Methylwasserstoffe weniger fest an Kohlenstoff gebunden sein sollten, als die Methylenwasserstoffe. Dagegen entsteht tertiäres Butylchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylmethan, während nach dem „positiv-negativen Satz" das Chlor in Methyl eintreten sollte. Es ist dies wohl ein Fall, wo die Verwandtschaft von Chlor zu Wasserstoff die Oberhand über die Lockerung der Elemente gewinnt, und offenbar ist der Methinwasserstoff des Trimethylmethans relativ bedeutend positiver, als die Methylwasserstoffe.

Was die Alkohole anlangt, so sollten die Metallderivate des Aethylalkohols beständiger sein, als die des normalen Propylalkohols, da Propyl positiver ist als Aethyl, und noch unbeständiger sollte das Derivat des Isopropylalkohols sein. Leider sind über diesen Gegenstand nur wenige Versuche bekannt; aber dass solche Verschiedenheiten möglich sind, zeigen die Versuche von Destrem[1]) und Menschutkin[2]), wonach die primären Alkohole mit Baryt sich verbinden, während den tertiären diese Eigenschaft nicht zukommt. In dem tertiären Alkohol muss aber der Hydroxylwasserstoff relativ weniger negativ sein als in dem secundären derselben Reihe. Die Thatsache, dass nur die primären Alkohole sich mit Schwefelsäure verbinden, steht auch hiermit im Zusammenhang. Die relativ grössere Beständigkeit von pri-

[1]) Ann. Chim. [5] 27, 7.
[2]) Beilstein, 2. Aufl. 1, 232.

Digitized by Google

mären Alkoholen, secundären und tertiären gegenüber, lässt sich leicht erklären. Ermittelt man die relative Festigkeit der Methylenwasserstoffe des normalen Propylalkohols und der Methylwasserstoffe des secundären Propylalkohols, so ergiebt sich, dass die Methylwasserstoffe am wenigsten fest an Kohlenstoff gebunden sind; daher wird Wasser leichter abgespalten aus dem secundären als aus dem primären Alkohol.[1]) Aber auch unter den primären Alkoholen wird man gewiss Regelmässigkeiten auffinden; es sollte z. B. Wasser leichter aus dem Aethyl- als aus dem primären Propylalkohol austreten, und weit leichter aus der β-Hydroxypropionsäure.

Durch Einführung von Methyl in Essigsäure an Stelle von einem Methylwasserstoff muss die relative Festigkeit von Wasserstoff zu Kohlenstoff vermehrt werden, daher die Methylwasserstoffe der Essigsäure relativ reactionsfähiger sein sollten, als die Methylenwasserstoffe der Propionsäure. Hiermit ist scheinbar die Untersuchung von Hell und Urech in Widerspruch, wonach die Propionsäure gegen Brom eine grössere Substitutionsgeschwindigkeit zeigt als die Essigsäure. Es ist aber schon mehrmals darauf hingewiesen worden, dass die Resultate der Einwirkung von Halogenen auf organische Verbindungen kein Maas abgeben für die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu Kohlenstoff, da mit der Verminderung derselben gleichzeitig die Verwandtschaft des Halogens zu dem Wasserstoff abnimmt. Ferner ist ersichtlich, dass das Resultat auch von den Bedingungen des Versuches abhängig sein muss, da in der Wärme die Verwandtschaft von Chlor zu Wasserstoff stark zunehmen muss, während vergleichsweise die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Wasserstoff sich relativ wenig verändern wird. In diesen Verhältnissen liegt wohl der Grund, dass schon geringe Veränderungen in der Anstellung des Versuches wesentlich verschiedene Resultate veranlassen, wie z. B. die Einwirkung von Chlor und Chlorjod auf Propylchlorid. Dagegen scheint das Verhalten von Reagentien, bei deren Ein-

[1]) Eine Ausnahme von dem Satz ist die grössere Unbeständigkeit des tertiären Butylalkohols dem Isobutylalkohol gegenüber.

Digitized by Google

wirkung weniger starke Affinitäten in Betracht kommen und die Wärme weniger von Einfluss ist, entschiedene Resultate zu liefern, um die relative Reactionsfähigkeit zu ermitteln. Eine solche Reaction ist die Einwirkung von Aldehyden auf die Anhydride, und in dem Falle scheinen die Methylwasserstoffe des Essigsäureanhydrids reactionsfähiger als die Methylenwasserstoffe des Propionsäureanhydrids, da nach Perkin bei der Anwendung des letzten Körpers die Condensation mit Salicylaldehyd träger ist, als wenn man das Essigsäureanhydrid anwendet.

Während bei der Einwirkung von Halogenen auf Säuren die relative Positivität des Wasserstoffs eine bedeutendere Rolle spielt, als die Lockerung seiner Verwandtschaft zu Kohlenstoff, scheint ihre Einwirkung auf die Fettsäuren in Betreff der Stelle, welche sie dann einnehmen, ein Maass für die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu liefern. Ermittelt man nach dem „positiv-negativen Satze" in Propionsäure die zu Kohlenstoff relative Verwandtschaft der Methyl- und Methylenwasserstoffe, so ergiebt sich, dass die letztere bedeutend geringer ist als die erstere, und, da Carboxyl sicherlich relativ weit negativer ist im Vergleich zu Wasserstoff als Methyl positiver ist, muss dieser relative Unterschied grösser sein, als die Verschiedenheit der Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen der Essig- und der Propionsäure. In der That geht das Halogen an die Stelle des lockersten Wasserstoffs einer Fettsäure, aber selbst hier kann die Temperatur eine Rolle spielen, da nach Erlenmeyer[1]) bei höheren Temperaturen die relative Menge der gebildeten β-Halogensäuren steigt.[2]) Noch bestimmter ergiebt sich die relative Festigkeit der Wasserstoffe in Fett-

[1]) Ber. 1881, 1318.

[2]) Allerdings kann die Bildung der β-Säuren dadurch veranlasst werden, dass Halogenwasserstoff aus α-Säure abgespaltet wird, um sich mit der ungesättigten Säure zu verbinden, wobei das Halogen in die β-Stelle treten muss. Diese Annahme, die Ueberführung von normalem Propyljodid in das secundäre sei eine analoge Erscheinung, erklärt, warum die β-Säuren im grösseren Verhältniss bei höherer Temperatur sich bilden.

Digitized by Google

säuren bei solchen Reactionen, wobei der Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet, also bei Condensationen oder Polymerisationen, wo es stets der relativ lockerste Wasserstoff ist, der an der Reaction theilnimmt. Während aber die erweiterte Markownikoff'sche Regel nur bei einbasischen Säuren ein Mittel bietet, zu erkennen, welcher Wasserstoff an der Reaction theilnimmt, kann man dies mittelst obigen Satzes bei jeder nicht substituirten Fettsäure ermitteln, da man nur den relativ lockersten Wasserstoff zu berechnen hat. So sollte z. B. durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Brenzweinsäure der Methylenwasserstoff der Säure sich mit dem Sauerstoff verbinden, und die Versuche von Fittig und Penfield haben in der That dieses Verhältniss sehr wahrscheinlich gemacht. Dagegen würde bei der Einwirkung des Broms wahrscheinlich die Positivität des Wasserstoffs die entscheidende Rolle spielen, daher der Methinwasserstoff ersetzt wird.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die nach jener Regel ermittelte relative Acidität der Fettsäuren mit dem von Ostwald gefundenen Resultate übereinstimmt. Je stärker negativ der Kohlenstoff ist, mit dem das Carboxyl verbunden ist, desto relativ stärker muss die Säure sein. Auch die Untersuchungen von Menschutkin sind mit dem Satz im Zusammenhang zu bringen. Offenbar hängt die Anfangsgeschwindigkeit von der Reactionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffs ab; und zwar je reactionsfähiger er ist, desto grösser sollte die Anfangsgeschwindigkeit sein. Demnach sollte unter den primären Alkoholen dem Methylalkohol die grösste Anfangsgeschwindigkeit zukommen, und diese Grösse sollte mit relativer Negativität des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffs zunehmen. Auf der andern Seite muss der Grenzwerth der Esterbildung von der Beständigkeit des gebildeten Esters gegen Wasser abhängig sein, daher, je negativer der Kohlenstoff ist, desto kleiner der relative Grenzwerth sein muss. Demnach sollte dem Propylalkohol ein grösserer Grenzwerth zukommen, als dem Aethylalkohol. Die tertiären Alkohole sollten einen noch relativ grösseren Grenzwerth aufweisen, aber die leichte Zerspaltung

Digitized by Google

dieser Klasse von Alkoholen in Kohlenwasserstoffe und Wasser macht die Bestimmung des wahren Grenzwerthes derselben unmöglich, und auch der Grenzwerth der secundären Alkohole wird wohl dadurch etwas herabgedrückt. Bei den Säuren gleicher Constitution sollte die Anfangsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht abnehmen, da die relative Negativität des mit dem Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffs dadurch geringer wird, dagegen sollte der Grenzwerth zunehmen, da das Alkyloxyl mit zunehmendem Molekulargewicht relativ fester an den Kohlenstoff gebunden sein muss.

Der „negativ-positive Satz" könnte noch leicht auf viele andere organische Reactionen angewendet werden, in jedem Fall aber muss die Möglichkeit des störenden Einflusses der abweichenden Verwandtschaften von Atomen, die in der γ- und δ-Stellung zueinander stehen, in Betracht gezogen werden. Die angeführten Beispiele dürften aber genügen, um zu zeigen, dass der Satz geeignet ist, eine grosse Anzahl Reactionen und die relativen Eigenschaften von Körperklassen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, und ferner, dass er bei organischen Untersuchungen von Nutzen sein dürfte.

Tufts College, Mass. U. S. A., April 1888.

Digitized by Google

Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2};

von

Al. Faworsky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der St. Petersburger Universität.)

Dritte Abhandlung.

Einwirkung von weingeistigem Alkali auf Allylen.

In meiner früheren Arbeit[1]) über die Einwirkung von weingeistigem Alkali auf monosubstituirte Acetylene ist festgestellt worden, dass letztere sich dabei, je nach der Struktur des Alkylradicals, in bisubstituirte Acetylene oder in unsymmetrisch-bisubstituirte Allene isomerisiren.

Zur Erklärung des Verlaufes dieser Isomerisation ist von mir ein Schema vorgeschlagen worden, nach welchem die Umwandlung in Folge einer unter dem Einfluss von weingeistigem Alkali stattfindenden Addition eines oder zweier Alkoholmolekûle und des darauf folgenden Zerfalles der entstandenen tertiären gemischten Aether unter Abscheidung von Alkoholmolekülen in anderer Weise, als dieselben addirt waren, vor sich gehen muss. Der allgemeine Gang der Umwandlung war durch folgende Gleichungen erläutert worden:

a) für monosubstituirte Acetylene, ein primäres Alkylradical enthaltend:

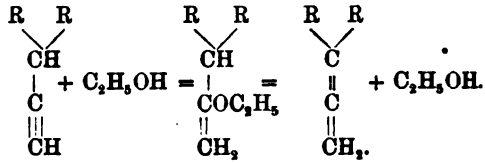
1. $$\begin{matrix} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

2. $$\begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} R \\ | \\ CH \\ \| \\ COC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ | \\ C \\ \| \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382.

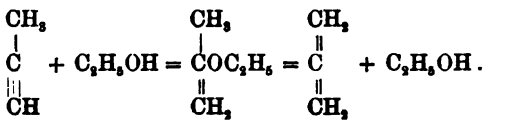
Digitized by Google

b) für monosubstituirte Acetylene, ein secundäres Radical enthaltend:



Dieses Schema ist an Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und tertiärem Butylacetylen geprüft worden; die entsprechenden Schlussfolgerungen wurden bestätigt. Zur endgültigen Begründung der gegebenen Erklärung fehlte es noch an der Untersuchung der Zwischenprodukte, welche bei keinem von den untersuchten Acetylenkohlenwasserstoffen constatirt werden konnten.

Nachdem das Verhalten monosubstituirter Acetylene unter dem Einfluss von Wärme zu weingeistigem Alkali in Zusammenhange mit ihrer Struktur auf diese Weise festgestellt war, erschien es von Interesse, das Verhalten zu diesem Reagens auch beim Allylen, dem ersten Gliede der Reihe der monosubstituirten Acetylene, zu untersuchen, da auf Grund des Schemas zu erwarten war, dass als Endprodukt der Umwandlung in diesem Falle das Allen auftreten würde, ein in theoretischer Hinsicht interessanter und beinahe gar nicht untersuchter Kohlenwasserstoff. Die Umwandlung müsste sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:



Das Allylen wurde zu dieser Untersuchung aus Propylenbromid mit alkoholischem Aetzkali auf dem Wasserbade in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben bereitet. Der dabei entweichende Kohlenwasserstoff wurde zur Absorption in absoluten, durch Schneewasser gekühlten Alkohol geleitet, die erhaltene alkoholische Kohlenwasserstofflösung mit festem Aetzkali (in Stangen) in Röhren eingeschmolzen und 12 Stunden auf 170°—180° erhitzt. Beim Oeffnen der

Digitized by Google

Röhren nach dem Erhitzen war ein ziemlich starker Druck zu bemerken; das entweichende Gas war unverändertes Allylen.

Nach Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser sammelte sich an der Oberfläche der alkalischen Lösung eine Oelschicht; der Gesammtinhalt der Röhren wurde in einen Kolben umgefüllt, die Oelschicht im Wasserbade abdestillirt, mit Wasser gewaschen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und der Destillation unterworfen. Ein geringer Theil ging zwischen 45° und 62° über, hatte den Geruch des Allylens und gab mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen für monosubstituirte Acetylene charakterischen Niederschlag. Der übrige Theil des Reactionsproduktes siedete ohne Rückstand bei 62°—63°.

Das erhaltene Produkt war eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit einem charakteristischen ätherartigen Geruch. Das specifische Gewicht war:

bei 20° 0,769
„ 0° 0,790

Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,1592 Grm. Substanz gaben 0,4056 Grm. Kohlensäure u. 0,1625 Grm. Wasser, oder in Procenten: C = 69,48 %, H = 11,33 %, entsprechend der Formel $C_5H_{10}O$, nach welcher C = 69,76 %, H = 11,62 %.

Die Dampfdichte dieser bei 62°—63° siedenden Substanz wurde im Apparat von V. Meyer, geändert von D. Konowalow[1]), bestimmt.

Substanz	0,1236 Grm.
Volumen der verdrängten Luft	33,6 Ccm.
Barometerhöhe	770 Mm.
Temperatur der Quecksilbersäule im Barometer	14°
Temperatur des Wasserbades	24°.

Gefunden = 43,9, berechnet für die Formel $C_5H_{10}O$ = 43.

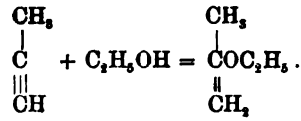
Auf Grund der angeführten analytischen Daten und der Bildungsweise muss dieses Produkt als ein ungesättigter, gemischter Aether von der Formel $C_3H_5OC_2H_5$ angesehen werden.[2])

[1]) Ber. 18, 2810.

[2]) Dasselbe Produkt wird direct aus Propylenbromid und weingeistigem Alkali erhalten, wenn die Reaction in zugeschmolzenen Röhren bei 170°—180° verläuft. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle etwa 70 % der theoretischen Menge.

Digitized by Google

Der Siedepunkt der Substanz (62°—63°) stimmt mit dem Siedepunkte 62,5°, der nach Berthelot und Luca[1]) dem Aethylallyläther zukommt, überein; andererseits aber war hier auf Grund des oben angegebenen Schemas die Bildung eines gemischten tertiären Aethers zu erwarten:



Um zwischen beiden genannten Strukturformeln des Aethers zu entscheiden und zugleich den Vorgang der Reaction zu erklären, wurde eine vergleichende Untersuchung der Reactionen der erhaltenen Substanz und des Aethylallyläthers angestellt. Für letzteren ist sein Verhalten zu einer concentrirten Jodwasserstofflösung und zu 2procent. Schwefelsäure bekannt: nach Oppenheim[2]) wird der Aether durch concentrirte Jodwasserstofflösung in Jodäthyl und Jodallyl zersetzt, und nach Eltekow[3]) zersetzt er sich beim Erhitzen auf 170° mit 2procent. Schwefelsäure hauptsächlich in Aethylalkohol und Allylalkohol.

Das Verhalten des aus Allylen erhaltenen Aethers zu den genannten Reagentien erwies sich als vollkommen verschieden. Von concentrirter Jodwasserstofflösung wird er vollständig verharzt[4]), während 2procentige Schwefelsäure ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; die Zersetzung geht rasch vor sich, unter starker Wärmeentwicklung und Condensation eines grossen Theiles der Zersetzungsprodukte. In Folge dessen ist es besser, statt 2procent. Schwefelsäure eine 1procent. Schwefelsäurelösung anzuwenden und die Reaction unter Abkühlung mittelst Schneewassers vorzunehmen. Unter diesen Umständen geht die Zersetzung rasch und vollständig vor sich, aller Aether geht in Lösung über und Condensationsprodukte sind nicht zu beobachten.

---

[1]) Ann. Chim. [3] 48, 292.

[2]) Z. Chem. 1866, S. 573.

[3]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 9, 362.

[4]) Ebenso wirken Brom und Jod ein.

Digitized by Google

Die saure, die Zersetzungsprodukte des Aethers enthaltende Lösung wurde mit Pottasche übersättigt, die abgeschiedene Oelschicht im Wasserbade abdestillirt, getrocknet und fractionirt. Die Destillation fing bei 65° an und endigte bei 80°. Fractionen mit dem Siedepunkt von 90°, welche die Anwesenheit von Allylalkohol andeuten würden, waren nicht vorhanden. Das bei 65°—80° siedende Destillat hatte einen ganz deutlichen Acetongeruch und eine Probe davon gab mit Natriumbisulfit den für Ketone charakteristischen krystallinischen Niederschlag.

Um das Aceton abzuscheiden, wurde die ganze Menge des destillirten Reactionsproduktes mit Natriumbisulfit behandelt, die erhaltene krystallinische Verbindung mittelst der Wasserluftpumpe abfiltrirt, das Filtrat gesondert untersucht, die Krystalle aber zwischen Fliesspapier und nachher im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und mit Sodalösung behandelt. Das abgeschiedene Produkt war reines Aceton und siedete bei 57,5°. Aus dem Filtrate wurde in gewöhnlicher Weise Aethylalkohol abgeschieden; er destillirte zum grössten Theil zwischen 76° und 79° über.

Die Fähigkeit des untersuchten Aethers, unter Einwirkung einer 1procent. Schwefelsäurelösung sich in Aceton und Aethylalkohol zu spalten, unterscheidet ihn folglich ganz scharf vom primären Aethylallyläther, und wenn man andererseits den Umstand berücksichtigt, dass secundäre ungesättigte gemischte Aether, Aethylisocrotyläther[1]) und Aethylvaleryläther[2]) nach Eltekow unter denselben Bedingungen die entsprechenden Aldehyde bilden, so ist man genöthigt, den fraglichen Aether als einen tertiären anzusehen und seine Bildung aus Allylen durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ CH \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

auszudrücken.

Wenn man nun das eben besprochene Verhalten des Allylens zu weingeistigem Alkali mit demjenigen anderer,

[1]) Ber. 10, 1902. [2]) Das. S. 706.

Digitized by Google

früher untersuchter monosubstituirter Acetylene vergleicht, so ist es nicht schwer zu bemerken, dass im Sinne des Schemas, welches der Vorstellung vom Verlaufe der Umwandlungen zu Grunde gelegt war, die Reaction beim Allylen in der Phase stehen bleibt, welche zu constatiren bei anderen complicirter zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen nicht gelungen war. Der aus Allylen unter Einwirkung von weingeistigem Alkali entstehende Aethylisopropenyläther ist bei 170°—180° noch vollkommen beständig, während die entsprechenden Aether anderer monosubstituirter Acetylene wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schon bei 130°—140°, der niedrigsten Temperatur, bei der die Reaction zwischen monosubstituirten Acetylenkohlenwasserstoffen und weingeistigem Alkali vor sich geht, nicht zu erhalten sind.

Die Synthese des Aethylisopropenyläthers ist kennzeichnend für die Fähigkeit monosubstituirter Acetylenkohlenwasserstoffe, unter Einfluss von weingeistigem Alkali die Elemente von Alkohol zu addiren, und indem sie die Lücke ausfüllt, welche bei anderen Kohlenwasserstoffen gelassen werden musste, giebt sie das Recht anzunehmen, dass das Schema, welches der Erklärung der Reaction zwischen monosubstituirten Acetylenkohlenwasserstoffen und weingeistigem Alkali zu Grunde gelegt war, das thatsächliche Bild des Vorganges bei der Umwandlung ist.

Die Frage, inwieweit der von mir erhaltene Aethylisopropenyläther constant ist und ob er überhaupt, gleich seinen Homologen, fähig ist, sich in Alkohol und den entsprechenden Kohlenwasserstoff, das Allen, zu spalten, lasse ich bis auf weiteres offen und hoffe, in einer meiner nächsten Mittheilungen darauf zurückzukommen.

St. Petersburg, im Juni 1888.

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 38.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1888.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

INHALT

des achtunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(10. Juli 1888.)

Seite

A. Michael u. H. Pendleton: Zur Alloisomerie in der Krotonsäurereihe 1

A. Michael: Zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“ 6

W. Pfitzinger: Ueber das α-γ-Dimethyl-p-Toluchinolin . 40

F. Knapp: Ultramarinblau auf nassem Wege (Fortsetzung) 48

Zweites Heft.

(1. August 1888.)

E. Drechsel: Ueber Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen 65

Derselbe: Zur Elektrolyse mit Wechselströmen 75

G. Krüss u. F. W. Schmidt: Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen 77

G. Neumann: Apparate zur quantitativen chemischen Analyse 85

E. Hotter: Ueber die Phenacetursäure und ihre Derivate 97

P. Georgievič: Zur Kenntniss der Borsäure 118

Digitized by Google

Drittes viertes und fünftes Heft.

(12. September 1888.)

A. Jentzsch: Ueber Chrysoïdin- und Amidophenylen-Harnstoff 121
A. G. Ekstrand: Zur Kenntniss der Naphtoësäuren . . 139
O. Widmann: Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten 185
G. Gustavson u. N. Demjanoff: Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Allens 201
Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
XI. Ad. Claus u. O. Putensen: Beiträge zur Kenntniss der cyanursauren Salze 208
XII. Ad. Claus u. E. Föhlisch: Ueber (1. 2. 3. 4.) Duryl-Methyl-Keton und einige Derivate desselben 230
R. Fresenius: Chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin 236

Sechstes und siebentes Heft.

(13. October 1888.)

A. G. Ekstrand: Zur Kenntniss der Naphtoësäuren (Schluss) 241
O. W. Abenius u. O. Widman: Ueber die Einwirkung des Broms auf Orthoacettoluid bei hoher Temperatur . . 285
Dieselben: Ueber einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins 296
Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
XIII. Ad. Claus u. St. Wyndham: Ueber einige Nitroderivate der Isophtalsäure 313
XIV. Ad. Claus u. U. A. Jackson: Zur Kenntniss des Orthokresols 321
Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen. Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.
I. E. von Meyer: Dimolekulares Cyanäthyl: $C_6H_{10}N_2$ 337
R. Holzwart: Ueber dimolekulares Cyanmethyl: $C_4H_6N_2$ (vorläufige Mittheilung) 343

Digitized by Google

Achtes und neuntes Heft.

(14. November 1888.)

Seite

C. W. Blomstraud: **Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen** 345

I. Platinverbindungen des Methylsulfids von C. W. Blomstrand 352

II. Platinverbindungen des Methylsulfids von C. Enebuske 358

P. Klason: Ueber Persulfocyansäure und Di-Thiocyansäuren 366

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XV. Ad. Claus u. G. N. Vis: Zur Kenntniss der beiden m-Bromchinoline 387

Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe** 394

I. Th. Curtius: Ueber Diazoessigsäure und ihre Derivate 396

Zehntes Heft.

(4. December 1888.)

C. Barfoed: **Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak.**

I. Der Natronniederschlag der Quecksilberoxydulsalze 441

Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.**

II. Abhandlung. Th. Curtius u. F. Koch: Ueber Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure und ihre Derivate 472

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XVI. Ad. Claus u. Alb. Edinger: Zur Kenntniss des Isochinolins 491

Elftes Heft.

(24. December 1888.)

C. W. Blomstrand: **Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen** 497

III. Platinsulfinverbindungen des Propyls und Isopropyls von Carl Rudelius 497

Digitized by Google

Seite
IV. Sulfinverbindungen des Butyls, Isobutyls und Benzyls von Hjalmar Löndahl 512
Th. Curtius: **Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.** III. Abhandlung. Th. Curtius u. J. Lang: Ueber Triazo-Verbindungen 531
C. Rammmelsberg: Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen 558
R. Schneider: Ueber die Einwirkung des Kupferchlorürs auf Kalium-Eisensulfid und über die Darstellung von künstlichem Kupferkies 569
W. Pfitzinger: Chinolinderivate aus Isatinsäure . . . 582
E. von Meyer: Notiz über eine neue Bildungsweise von Kyanäthin und ähnlichen Basen 584
Register 585
Berichtigungen 596

Digitized by Google

Zur Alloisomerie in der Krotonsäurereihe;

von

A. Michael und **H. Pendleton.**

Von den zwei α-Bromkrotonsäuren lässt sich die $\alpha\lambda$-α-Säure fast in der berechneten Menge durch Einwirkung von Alkalien auf $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure gewinnen, dagegen erhält man aus der α-Dibrombuttersäure nur eine geringe Ausbeute an der bei 106° schmelzenden α-Bromkrotonsäure[1]). Es war nun von Interesse, eine Methode aufzufinden, welche die bei 106° schmelzende Säure in reichlicherer Menge liefern würde; man erreicht dieses Ziel einfach durch 15 stündiges Erhitzen der bei 92° schmelzenden Bromkrotonsäure in einem zugeschmolzenen Rohr auf 130°—140°, wobei die Umlagerung quantitativ vor sich geht.

Das Verhalten der beiden α-Bromkrotonsäuren gegen Brom wurde schon früher untersucht, aber wegen Mangels an der bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäure konnte nicht direct bewiesen werden, ob die entstandenen Tribrombuttersäuren identisch waren. Da man nun die bei 106° schmelzende Bromkrotonsäure sehr leicht erhalten kann, so haben wir diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt, und finden, dass die nämliche Tribrombuttersäure aus der α- und Allo-α-Bromkrotonsäure entsteht. Die Addition wurde in Schwefelkohlenstofflösung vorgenommen, wobei die theoretische Ausbeute erhalten wird. Diese α-β-Tribrombuttersäure bildet glänzende Prismen, welche bei 115,5°—116° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol,

[1]) Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 15; Erlenmeyer u. Müller, Ber. 1882, 49.

Digitized by Google

wenig in kaltem Wasser und Ligroïn, mässig löslich in dem letzten Lösungsmittel, wenn es heiss ist. Die Säure spaltet leicht Bromwasserstoff ab; man erhält aber das Baryumsalz derselben durch Schütteln der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat als krystallinische Masse, die leicht in Wasser löslich ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält. Behandelt man die aus beiden Bromkrotonsäuren dargestellte Tribrombuttersäure in der Kälte mit alkoholischem Kali, so wird Bromwasserstoff abgespalten, so dass eine $\alpha\beta$-Dibromkrotonsäure entsteht. Diese Säure schmilzt bei 94° und bildet lange, farblose, prismatische Nadeln; sie ist identisch mit der von Pinner[1]) durch Addition von Brom zu Tetrolsäure dargestellten Dibromkrotonsäure. Allerdings giebt Pinner für seine Säure den Schmelzpunkt 95°—97° an, aber wir haben seine Versuche wiederholt, und haben uns von der Identität der Säuren überzeugt. Diese $\alpha\beta$-Dibromkrotonsäure bildet schief abgestumpfte Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether und heissem Ligroïn, wenig in kaltem, sowie in Wasser. Das Kalisalz bildet flache Prismen ohne Krystallwasser und ist in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz bildet zugespitzte Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Diese Versuche scheinen uns von Wichtigkeit, da dadurch die α-Stellung des Halogens in den bei 92° und 106° schmelzenden Bromkrotonsäuren zum ersten Mal mit Bestimmtheit nachgewiesen wird. Die Bildung der nämlichen Tribrombuttersäure aus der α- und Allo-α-Bromkrotonsäure, die Ueberführung derselben in die $\alpha\beta$-Dibromkrotonsäure, welche durch Addition von Brom zu Tetrolsäure entsteht, sowie die Thatsache, dass die bei 92° schmelzende Bromkrotonsäure glatt in die bei 106° schmelzende Säure übergeht, kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass diese Säuren α-Derivate der Krotonsäure sind.

Man wäre wohl berechtigt anzunehmen, dass diese Säuren α-Derivate der beiden alloisomeren Krotonsäuren seien, da man aus den β-Chlorsäuren diese Säuren durch Reduction

[1]) Ber. 1881, 1081.

Digitized by Google

erhält. Sarnow[1]) hat schon nachgewiesen, dass die bei 97° schmelzende α-Chlorkrotonsäure die feste Krotonsäure liefert; man durfte wohl erwarten, dass die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure, die sicherlich das entsprechende Bromprodukt ist, ebenfalls die feste Krotonsäure liefern werde. In der That entsteht aus der bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäure durch Reduction mittelst Natriumamalgam die feste Krotonsäure.

Als wir aber die bei 92° schmelzende Bromkrotonsäure auf ähnliche Weise behandelten, erhielten wir auch hier die feste Krotonsäure und zwar in fast theoretischer Ausbeute. Dieses überraschende Resultat könnte vielleicht durch eine vorangehende Abspaltung von Bromwasserstoff und Reduction der entstehenden Tetrolsäure zu der festen Krotonsäure erklärt werden. Wir haben deshalb die Reductionsversuche mehrfach abgeändert und zwar unter Verhältnissen, welche die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der bei 92° schmelzenden Bromkrotonsäure absolut unmöglich machten, und stets erhielten wir das nämliche Resultat. Manhätte ferner meinen können, dass die Bromkrotonsäure zuerst Wasserstoff aufgenommen hätte, und alsdann unter dem Einfluss des Alkalis die feste Krotonsäure entstanden wäre. Aber auch diese Erklärung ist durchaus unhaltbar, da die α-Brombuttersäure, die dabei entstehen sollte, unter den obwaltenden Verhältnissen gar keine Krotonsäure liefert. Es scheint daher keine andere Annahme möglich, als dass die bei 92° und die bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäuren Derivate der festen Krotonsäure sind.

Man weiss, dass bei den α-Bromkrotonsäuren die nämlichen Verhältnisse walten, wie bei den α-Bromzimmtsäuren, und da die bei 120° schmelzende α-Bromzimmtsäure nur sehr schwierig Bromwasserstoff abspaltet, um Phenylpropiolsäure zu liefern, dagegen mit der bei 131° schmelzenden Säure diese Abspaltung sehr leicht vor sich geht, so scheinen analoge Versuche, wie bei den Bromkrotonsäuren, von Interesse.

Erwärmt man die Bromkrotonsäuren mit verdünntem

[1]) Ann. Chem. **164**, 97.

Digitized by Google

wässrigem Kali auf dem Wasserbade, so finden auch hier die auffallendsten Unterschiede statt; denn die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure spaltet schon nach sehr kurzem Erhitzen die berechnete Menge Bromwasserstoff ab, während in derselben Zeit nur wenig des letzteren aus der bei 92° schmelzenden Säure austritt; sogar nach mehrstündigem Erhitzen erfolgt die Umsetzung nicht vollständig. Bekanntlich finden dieselben Verhältnisse bei den β-Chlorkrotonsäuren statt, indem Chlorwasserstoff am leichtesten aus der höher schmelzenden Säure abgespalten wird. Da die Eliminirung des Halogenwasserstoffs mit der Reactionsfähigkeit des Wasserstoffs in Beziehung steht, und diese letztere, wie es scheint, von der Entfernung des Wasserstoffs von dem Carboxyl abhängt, so ist es wahrscheinlich, dass in der bei 92° schmelzenden Bromkrotonsäure der β-Wasserstoff weniger durch das Carboxyl beeinflusst wird, als der β-Wasserstoff der bei 106° schmelzenden alloisomeren Säure.

Die nämlichen Verhältnisse, welche bei den α-Bromkrotonsäuren stattfinden, scheinen wieder bei den α-Chlorkrotonsäuren vorzukommen, aber unsere Versuche über diesen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen. So geht z. B. die bei 67° schmelzende α-Chlorkrotonsäure durch 12stündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150°—160° glatt in die bei 97° schmelzende alloisomere über: eine Umlagerung, die wohl dem Einfluss der Wärme zuzuschreiben ist, da bei dieser wie bei dem analogen Versuch mit der Bromkrotonsäure kein Halogenwasserstoff gebildet wird. Solche Umlagerungen haben wir auch in anderen Reihen beobachtet; so geht z. B. die Brommaleïnsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in Bromfumarsäure über.

Die Reactionen und Bildungsweisen alloisomerer Körper sind diesen Gruppen von Verbindungen eigenthümlich; aus den darüber ausgeführten Untersuchungen können einige Gesetzmässigkeiten abgeleitet werden. Dabei mag hervorgehoben werden, dass diese zum grössten Theil aus Versuchen in der Kroton- und Zimmtsäurereihe folgen, und vielleicht bei der weiteren Verfolgung der Untersuchungen modificirt werden müssen.

Digitized by Google

1. Wenn zwei ungesättigte Monobromsäuren aus einer $\alpha\beta$-Dibromsäure entstehen, so sind sie alloisomere Körper.[1])

2. Existiren zwei alloisomere α-Halogensäuren, so lässt sich die niedriger schmelzende durch Erhitzen in die höher schmelzende überführen.

3. Die höher schmelzende von zwei alloisomeren Halogensäuren spaltet Halogenwasserstoff leichter ab, als die niedriger schmelzende.

Zu diesen Sätzen lassen sich noch die folgenden, aus bekannten Thatsachen abgeleitete hinzufügen:

4. Die niedriger schmelzende von zwei halogenfreien alloisomeren Säuren geht beim Erhitzen zuerst in die höher schmelzende Säure über.

5. Durch Addition von Brom zu alloisomeren α-Bromsäuren entsteht eine und dieselbe gesättigte Tribromsäure.

Wir gedenken diese Versuche fortzusetzen, und es sind auch entsprechende Versuche mit den alloisomeren Halogenderivaten gesättigter Säuren in Aussicht genommen.

Tufts College, Mass. U. S. A.

---

[1]) Dieser Satz darf vor der Hand noch nicht auf die entsprechenden Chlorsäuren angewandt werden, da scheinbar das Verhalten von Dichlorhydrozimmtsäure gegen Alkalien eine Ausnahme macht. Uebrigens sind die Isomerieverhältnisse der Chlorzimmtsäuren noch nicht bekannt. Wir haben die Untersuchung derselben aufgenommen, und, obwohl sie keineswegs abgeschlossen ist, scheinen folgende Verhältnisse die richtigen. Die von Plöchl aus Chloressigsäure und Benzaldehyd dargestellte Säure ist ein α-Derivat und identisch mit der von Forrer aus Phenylchlormilchsäure erhaltenen Säure. Die von Perkin aus Benzoylessigäther dargestellte Chlorzimmtsäure ist ein β-Derivat und alloisomer mit der Säure, welche durch Addition von Salzsäure zu Phenylpropiolsäure erhalten werden kann. Auch die Versuche von Tust sollen wiederholt werden.

Digitized by Google

Zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“;

von

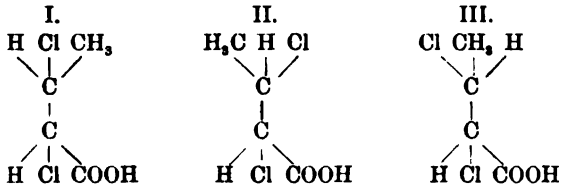
A. Michael.

Die oberflächliche Lectüre der im Titel genannten Arbeit[1]) von J. Wislicenus macht den Eindruck, dass man in der That mittelst der van't Hoff'schen Hypothese und der Erweiterungen, welche sie durch Wislicenus erfahren hat, einen Anhaltspunkt zur Ermittelung der räumlichen Lagerung der Atome in organischen Verbindungen gewonnen habe; denn scheinbar hat die grosse, von Wislicenus besprochene Anzahl von Reactionen dadurch eine befriedigende Erklärung gefunden. Der Zweck dieser Kritik ist, nachzuweisen, dass diese Uebereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache nur eine scheinbare ist, da sie theils von unberechtigten Annahmen, theils von einseitigen Deutungen und von dem Uebersehen einer grossen Anzahl von Thatsachen abhängig ist, bei deren Berücksichtigung häufig gerade das Gegentheil hervorgeht, und für manche Substanzen sogar drei verschiedene Configurationen eine gleiche Berechtigung haben. Zuerst sollen die Isomerieverhältnisse der Krotonsäurereihe betrachtet werden, da sie am genauesten untersucht worden sind.

Behandelt man die durch Addition von Chlor zu fester Krotonsäure entstehende $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure mit Alkalien, so entsteht neben der bei 66° schmelzenden Allo-α-Chlorkrotonsäure[2]) wenig der bei 97° schmelzenden α-Chlorkrotonsäure[3]), die daher nach Wislicenus aus der weniger bevorzugten Configuration sich bilden muss:

[1]) Abhandl. der K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1887.
[2]) Michael u. Browne, Am. Chem. 9, 221 u. 281.
[3]) Wislicenus, Ber. 1887, S. 1009.

Digitized by Google



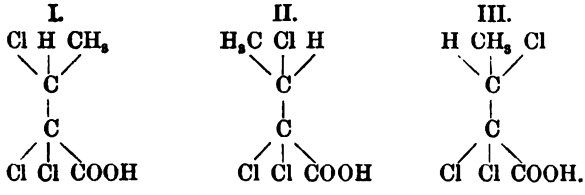
Von diesen drei Configurationen ist offenbar die mit III bezeichnete die bevorzugtere, nach Wislicenus kommt deshalb der Allo-α-Chlorkrotonsäure die Configuration

$$\begin{array}{l} CH_3—C—H \\ \quad\quad\| \\ \quad Cl—C—COOH \end{array}$$

zu; und, da aus I überhaupt keine Chlorkrotonsäure sich bilden kann, so muss die bei 97° schmelzende α-Chlorkrotonsäure aus II entstehen und die Configuration

$$\begin{array}{l} CH_3—C—Cl \\ \quad\quad\| \\ \quad H—C—COOH \end{array}$$

besitzen. Offenbar ist sie daher nicht eine α- sondern eine β-Chlorkrotonsäure, und in der That ist dies die Configuration, die Wislicenus für die β-Chlorallokrotonsäure ermittelt hat, welche deshalb als Nebenprodukt bei der Zersetzung der $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure sich hätte bilden sollen. Aber die bei 97° schmelzende α-Chlorkrotonsäure wird als einziges Produkt auch der Reduction von Trichlorbuttersäure gewonnen, für welche folgende Configurationen möglich sind:



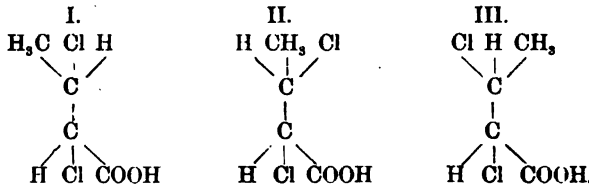
Die α-Chlorkrotonsäure kann aber durch Reduction nur aus I oder II entstehen und von diesen ist jedenfalls die letztere die bevorzugte, da Methyl positiver ist, als Wasserstoff[1]); folglich besitzt die bei 97° schmelzende Chlorkrotonsäure abermals eine andere Configuration und zwar

[1]) Vergl. Wislicenus, S 66.

Digitized by Google

diejenige, welche nach Wislicenus[1]) die bei 66° schmelzenden Säure besitzen sollte: $\begin{matrix} CH_3-C-H \\ Cl-C-COOH \end{matrix}$. Die bei 97° schmelzende Säure entsteht aber auf dritte Weise, und zwar als Hauptprodukt der Zersetzung des $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäureäthyläthers mit alkoholischem Kali.[2]) Die drei möglichen Configurationen dieses Aethers entsprechen jenen der freien $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure, und diese sind schon oben angeführt. Offenbar ist die mit III bezeichnete Configuration die weitaus begünstigte, daher muss der bei 97° schmelzenden Chlorkrotonsäure auch nach dieser Reaction die Configuration $\begin{matrix} CH_3-C-H \\ Cl-C-COOH \end{matrix}$ zukommen. Die bei 97° schmelzende Säure entsteht endlich nach Wislicenus[3]) als einziges Produkt bei der Zersetzung von $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure mittelst Alkalien:

I. II. III.



Von diesen Configurationen kann die Säure nur aus III sich bilden, und da sie eine α-Säure ist, so kann sie nur die Configuration $\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ Cl-C-COOH \end{matrix}$ besitzen, und zwar ist dieses die dritte Configuration, welche dieser Säure zukommen muss.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigäther entstehen bekanntlich zwei β-Chlorkrotonsäuren, die nach Wislicenus folgende Configurationen besitzen:

$\begin{matrix} Cl-C-CH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ β-Chlorkrotonsäure

$\begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ β-Chlorallokrotonsäure

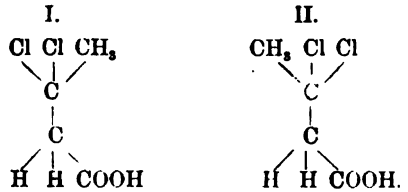
[1]) A. a. O. S. 44.

[2]) Michael u. Browne, Am. Chem. J. 9, 285.

[3]) Vergl. Wislicenus, S. 43.

Digitized by Google

Bei dieser Reaction bildet sich die β-Chlorallokrotonsäure in weit grösserer Menge, als ihre alloisomere[1]) und die beiden Säuren muss man als aus einer β-Dichlorbuttersäure durch Abspaltung von Salzsäure entstanden denken. Demnach sollte nach Wislicenus die β-Chlorallokrotonsäure aus der bevorzugten Configuration der Dichlorbuttersäure entstehen:



Betreffs dieser zwei möglichen Configurationen der Dichlorbuttersäure kann, nach der Ansicht von Wislicenus, kein Zweifel obwalten, dass die erste die weitaus begünstigte sei; es muss daher die Chlorisokrotonsäure daraus entstehen, und diese muss die Configuration $\begin{matrix} Cl-C-CH_3 \\ H-C-COOH \end{matrix}$ besitzen. Beim Vergleich ergiebt sich aber, dass diese Configuration von Wislicenus für die β-Chlorkrotonsäure ermittelt ist, und zwar weil sie bei der Addition von Salzsäure zu der Tetrolsäure entsteht:

$$\begin{matrix} C-CH_3 \\ \| \\ C-COOH \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} Cl-C-CH_3 \\ | \\ H-C-COOH. \end{matrix}$$

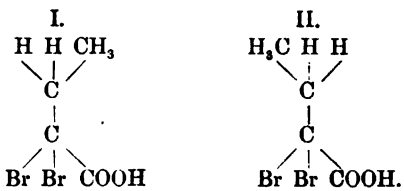
Erhitzt man die beiden β-Chlorkrotonsäuren mit Alkalien. so geht die β-Chlorkrotonsäure leichter in Tetrolsäure über. als die Chlorallokrotonsäure. Nach Wislicenus[2]) wird diese Thatsache durch seine Hypothese erklärt, da die Configuration der ersten Säure eine günstigere für die Salzsäureabspaltung ist. Es ist dies nicht abzuweisen, aber, warum zersetzt sich die β-Chlorallokrotonsäure schon bei 30°—40°

[1]) Geuther, Z. Chem. 1871, S. 242.
[2]) Wislicenus, S. 43.

Digitized by Google

höher quantitativ in die Tetrolsäure.[1]) Beim Zusammentreffen der Säure mit Alkalien muss sich zuerst das Salz bilden, und nach Wislicenus[2]) zeigt das Chlor eine solche Verwandtschaft zu Natrium, dass dadurch die möglichste räumliche Annäherung dieser Atome bewirkt wird. Es scheint mir sehr überraschend, dass eine Temperaturzunahme von nur wenigen Graden nicht allein diese möglichste räumliche Annäherung aufhebt, obwohl offenbar die Verwandtschaft des Chlors zum Natrium bei höherer Temperatur zunehmen sollte, sondern noch dazu einen Platzwechsel von Chlor und Methyl bewirkt; denn ohne eine solche Annahme ist die Bildung von Tetrolsäure aus der β-Chlorallokrotonsäure nach den Ansichten von van't Hoff-Wislicenus geradezu unmöglich.

Wendet man nun die Hypothese von Wislicenus an, um die Configurationen der Bromkrotonsäuren zu ermitteln, so erhält man auch hier die widersprechendsten Resultate. Bekanntlich entsteht die bei 106° schmelzende α-Bromkrotonsäure[3]) als einziges Produkt bei der Behandlung von α-Dibrombuttersäure mit Alkalien. Die möglichen Configurationen der α-Dibrombuttersäure sind die folgenden:



Von diesen Configurationen ist II die begünstigte[4]), und

[1]) Nach Wislicenus entsteht die Tetrolsäure in geringerer Ausbeute aus der β-Chlorallokrotonsäure, als aus der β-Chlorkrotonsäure. Ich habe sie aber in fast quantitativer Menge aus der ersteren Säure gewonnen.

[2]) Wislicenus, S. 60.

[3]) Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 15.

[4]) Wenn man hierüber in Zweifel ist, so braucht man nur Seite 62 u. 66 der Wislicenus'schen Abhandlung nachzuschlagen, um herauszufinden, dass die starke Verwandtschaft von Methyl zu Brom sogar Platzwechsel veranlassen kann.

Digitized by Google

daher muss der bei 106° schmelzenden α-Bromkrotonsäure die Configuration $\begin{matrix} CH_3-C-H \\ Br-C-COOH \end{matrix}$ zukommen. Als Hauptprodukt der Zersetzung von αβ-Dibrombuttersäure entsteht die bei 92° schmelzende Allo-α-Bromkrotonsäure und ein Blick auf die schon angegebenen Configurationen der αβ-Dichlorbuttersäuren (S. 7) genügt, um zu zeigen, dass III die weitaus bevorzugte Configuration ist, daher muss die bei 92° schmelzende Säure die Configuration $\begin{matrix} CH_3-C-H \\ Br-C-COOH \end{matrix}$ besitzen, und deshalb ist sie identisch mit der bei 106° schmelzenden Säure. Letztere Säure (106°) entsteht als untergeordnetes Zersetzungsprodukt[1]) der nämlichen Reaction, und muss daher auch die Configuration $\begin{matrix} CH_3-C-Br \\ H-C-COOH \end{matrix}$ besitzen. Ferner entsteht sie durch Zersetzung der Allo-αβ-Dibrombuttersäure[2]) und nach dieser Bildungsweise kann sie nur die dritte Configuration $\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ Br-C-COOH \end{matrix}$ haben.

Behandelt man die α-Chlor- oder Bromkrotonsäuren mit nascirendem Wasserstoff, so entsteht die feste Krotonsäure; nach van't Hoff und Wislicenus müssten daher die Allo-α-Chlor- und Bromkrotonsäuren bei der Reduction die Allokrotonsäure liefern. In der vorangehenden Arbeit ist aber bewiesen worden, dass gleichfalls bei dieser Reaction die feste Krotonsäure gebildet wird, und man ist daher berechtigt, anzunehmen, dass die beiden Allo-α-Säuren Derivate der festen Krotonsäure sind. Nun hat Wislicenus[3]) bei der Besprechung der Bildung von Fumarsäure durch Reduction von Brommaleïnsäure diese Thatsache durch eine vorangehende Addition von Wasserstoff und Abspaltung von Bromwasserstoff zu erklären versucht, und man könnte vielleicht denken, dass die Bildung von fester Krotonsäure aus Allo-α-Chlor- und Bromkrotonsäuren auf ähnliche Weise zu erklären wäre. Eine solche Annahme in der Kroton-

[1]) Erlenmeyer u. Müller, Ber. 1881, 49.
[2]) Wislicenus, S. 44.
[3]) Wislicenus, S. 33.

Digitized by Google

säurereihe ist aber absolut undurchführbar. Zuerst sind die α-Chlor- und die α-Brombuttersäure sehr stabil gegen Alkalien, und man hat niemals auf diese Weise die Krotonsäure gewonnen[1]), zweitens sind die Krotonsäuren gar nicht zu Buttersäure mittelst nascirenden Wasserstoffs reducirbar, und zuletzt geben sogar die Additionsprodukte von Brom- und Jodwasserstoffsäure zu der Kroton- und Allokrotonsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam die Buttersäure, trotzdem dass diese Brom- und Jodbuttersäuren äusserst leicht durch Alkalien in Halogenwasserstoff und feste Krotonsäure zersetzt werden.[2])

Werden die Allo-α-Chlor- und Bromkrotonsäure mehrere Stunden lang nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so verwandeln sie sich quantitativ in die alloisomeren α-Säuren.[3]) Diese Thatsachen werden nach Wislicenus durch einen intramolekularen Platzwechsel zu erklären sein. Eine derartige Annahme dürfte aber immerhin befremdend erscheinen, da Wislicenus[4]), um die Bildung von Brommethakrylsäure aus Metadibrombrenzweinsäure zu erklären, annehmen muss, dass es gerade die starke Verwandtschaft des Broms zum Methyl ist, die einen solchen Platzwechsel veranlasst, und nun begegnet man Beispielen, wobei eine geringe Temperaturerhöhung diese starke Verwandtschaft von Chlor und Brom zum Methyl völlig aufhebt, und sogar einen intramolekularen Platzwechsel im umgekehrten Sinne bewirkt:

---

[1]) Allerdings haben Hell u. Lauber (Ber. 1874, 560) durch Erhitzen von α-Brombuttersäureäther mit alkoholischem Kali die feste Krotonsäure erhalten, machen aber keine Angaben über die erhaltene Ausbeute. G. M. Browne und ich haben vor einiger Zeit diesen Versuch mit mehreren Hundert Gramm reinen α-Brombuttersäureäthers wiederholt und dabei nur äusserst wenig Krotonsäure erhalten. Das Hauptprodukt der Reaction war ein bei 220° siedendes Oel, welches, wie Hell u. Lauber schon hervorhohen, wohl die α-Aethoxylbuttersäure ist.

[2]) Fittig u. Alberti, Ber. 1876, 1194.

[3]) S. Vorangehende Abhandlung.

[4]) Wislicenus, S. 66.

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} CH_3-C-H \\ \quad\;\; | \\ Cl-C-COOH \end{array} \text{ geht beim Erhitzen in } \begin{array}{l} H-C-CH_3 \\ \quad\;\; | \\ Cl-C-COOH \end{array} \text{ über.}$$

In den angeführten Fällen ist wenigstens der Gegensatz zwischen Wasserstoff und Methyl kein sehr grosser, und man begegnet daher bei weitem nicht der Schwierigkeit, welche dem Verständniss des Ueberganges von β-Chlorkrotonsäure in β-Chlorallokrotonsäure beim Erhitzen entgegensteht. Bekanntlich nimmt die Verwandtschaft von negativen Substanzen zu einander in der Hitze ab, während die Verwandtschaft von negativen zu positiven Substanzen im Allgemeinen in der Hitze stark zunimmt. Man hätte demnach der Ansicht sein können, dass (nach der Hypothese von Wislicenus), wenn innere Umlagerungen durch Wärmezufuhr veranlasst werden, die negativen Atome oder Radicale sich möglichst entfernen werden, dagegen in die Nähe von positiven Atomen oder Radicalen zu wandern streben. Ein Blick auf die Configuration der β-Chlorkrotonsäuren zeigt aber, dass hier, wie auch in wenig verstärkter Weise bei den α-Säuren, der naturgemässe Vorgang gerade umgekehrt wird:

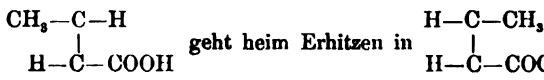
$$\begin{array}{l} Cl-C-CH_3 \\ \quad\;\; | \\ H-C-COOH \end{array} \text{ geht beim Erhitzen in } \begin{array}{l} CH_3-C-Cl \\ \quad\;\; | \\ H-C-COOH \end{array} \text{ über.}^{1)}$$

---

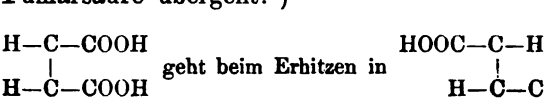
[1]) Friedrich, Ann. Chem. **219**, 363. Ich kann nicht der Ansicht von Friedrich, sowie von Wislicenus (a. a. O. S. 41) beistimmen, dass die Bildung von derselben Aethoxylkrotonsäure bei höherer Temperatur aus den beiden β-Chlorkrotonsäuren die nämliche Constitution für diese Säuren bewiesen hat. Dass die Reaction bei einer niedrigeren Temperatur ausgeführt wurde, als zur Umwandlung von Chlorkroton- in Chlorallokrotonsäure nöthig ist, beweist eigentlich nichts, da bei der Aethoxylkrotonsäure die Veränderung bei einer niedrigeren Temperatur stattfinden kann, und dass dies sogar im vorliegenden Fall wahrscheinlich ist, geht aus den Versuchen von Authenrieth (Ber. **1887**, 532) klar hervor, welcher mittelst Natriumphenylmercaptids zwei alloisomere Thiophenylkrotonsäuren erhalten hat. Uebrigens hat Wislicenus die Beobachtungen von Purdie (Journ. Chem. Soc. **1881**, 344) nicht genügend berücksichtigt, wonach sogar unter Annahme der alten Constitution der β-Chlorallokrotonsäure die nämliche Aethoxylkrotonsäure entstehen könnte, wie aus β-Chlorkrotonsäure:

Digitized by Google

Aber selbst die Annahme, es finde unter diesen Bedingungen wirklich eine Umkehrung der naturgemässen Verwandtschaften statt, würde uns im Stich lassen, da der Uebergang von Allokrotonsäure in Krotonsäure beim Erhitzen ein Beispiel dafür liefert, dass durch Wärmezufuhr die Verwandtschaften von entgegengesetzten Affinitäten zu einander derart zunehmen, dass sie einen Platzwechsel bewirken:



Weit frappanter aber zeigt sich diese Erscheinung bei der Maleïnsäure, die wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt in Fumarsäure übergeht:[2])



Ist nun eine Hypothese berechtigt, welche in der Annahme, dass „die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern“[3]) ihr Fundament hat, wenn schon eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden ausreicht, um totale Umkehrung dieser Verhältnisse, und noch dazu intramolekularen Platzwechsel zu bewirken? Es ist dies schon hinreichend, um starke Bedenken gegen eine solche Hypothese zu erregen. Noch weit mehr thut dies die Erkenntniss, dass solche Umlagerungen überhaupt sich keinem einheitlichen Gesetz unterwerfen.

$$CH_2-CCl-CH_2-COOH+2NaOC_2H_5 =$$

$$CH_2Na-C(Cl)(OC_2H_5)-CH_2-COONa+C_2H_5OH =$$

$$CH_3-C(Cl)(OC_2H_5)-CH_2-COONa+NaOC_2H_5 =$$

$$CH_3-COC_2H_5-CH-COONa+NaCl+C_2H_5OH.$$

[1]) Hemilian, Ann. Chem. 174, 322.
[2]) Pelouze, Ann. Chem. [2] 56, 72.
[3]) Wislicenus, S. 15.

Digitized by Google

Ueber die Homologen der Krotonsäuren sind, wie Wislicenus treffend bemerkt, unsere Kenntnisse zu lückenhaft, um bestimmte Schlüsse auf die Configurationen dieser Verbindungen zu ziehen; da aber Wislicenus den Uebergang von Hydrosorbinsäure in Isohydrosorbinsäure nach seiner Hypothese erklärt, so sollen doch diese Verbindungen kurz betrachtet werden. Wislicenus nimmt an, dass diese Säuren alloisomer sind, und dass die Hydrosorbinsäure die Constitution $CH_3-CH_2-CH_2-CH{=}CH-COOH$ besitzt. Obwohl Wislicenus die Arbeiten von Landsberg[1]) und Hjelt[2]) citirt, scheint er ganz vergessen zu haben, dass gerade diese Arbeiten, sowie die frühere Arbeit von Fittig und Hjelt[3]), eine solche Constitution fast unmöglich, vielmehr die Constitution

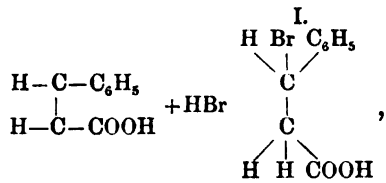
$$CH_3-CH-CH-CH_2-CH_2-COOH$$

wahrscheinlich machen. Geht man aber von dieser Constitution aus, so erkennt man, dass irgend welche Speculation über die Constitution der Isohydrosorbinsäure durchaus ohne Werth ist, da kein einziger Versuch bekannt ist, welcher uns Sicherheit über diesen Punkt geben könnte.

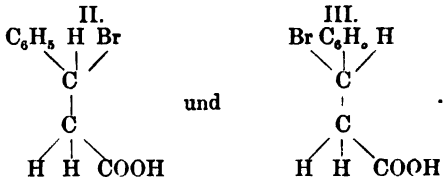
Nächst den Krotonsäuren sind unter den einbasischen Säuren die Isomerieverhältnisse der Zimmtsäure am besten bekannt. Bekanntlich entstehen aus der $\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäure mittelst Kali zwei isomere Bromzimmtsäuren. Diese Thatsache ist für die Configuration der Zimmtsäure absolut massgebend, da nur aus $\begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ H-C-COOH \end{matrix}$, nach Wislicenus[4]), die länger bekannten Bromzimmtsäuren entstehen können. Behandelt man eine solche Zimmtsäure mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so entstehen die β-Chlor- oder Bromhydrozimmtsäuren, aus welchen Säuren durch Halogenwasserstoffabspaltung die ursprüngliche Zimmtsäure gewonnen werden kann:

[1]) Ann. Chem. 200, 42.
[2]) Ber. 1882, 621.
[3]) Ann. Chem. 208, 67, auch Fittig, das. 200, 93.
[4]) Wislicenus, S. 48.

Digitized by Google



welche Configuration durch Drehung übergeht in:



Offenbar ist die Configuration III die weitaus begünstigste, daher muss die gewöhnliche Zimmtsäure auch die Configuration $\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \quad\quad\; \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ besitzen. Nach Wislicenus[1]) kommen den länger bekannten Bromzimmtsäuren folgende Configurationen zu:

$\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \quad\quad\; \| \\ Br-C-COOH \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_5-C-Br \\ \quad\quad\; \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$

Schmelzpunkt 131° Schmelzpunkt 120°

Erhitzt man die bei 120° schmelzende Säure zum Schmelzen, so geht sie glatt in die höher schmelzende Säure über; es kann dies, nach Wislicenus, nur durch einen intramolekularen Platzwechsel zwischen Brom in der β-Stellung und Wasserstoff in der α-Stellung stattfinden, da hier eine Abspaltung und Addition von Bromwasserstoff nicht annehmbar ist. Weit merkwürdiger aber ist das Verhalten der Säure in Essigsäurelösung gegen Salzsäure in der Kälte, da sie dabei vollständig in die bei 131° schmelzende Säure übergeht.[2]) Man würde vielleicht dies durch eine drei- oder vielmalige Addition und Abspaltung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure erklären wollen, aber die Bromzimmtsäuren verbinden sich überhaupt unter diesen Verhältnissen nicht mit Salzsäure, und daher bleibt nichts übrig

[1]) Wislicenus, S. 49.

[2]) Stockmeier. Dissertation S. 57.

Digitized by Google

als anzunehmen, dass kalte Salzsäure einen inneren molekularen Platzwechsel von Brom und Wasserstoff katalytisch veranlassen kann.

Lässt man die beiden Bromzimmtsäuren in der Kälte in Bromdämpfen stehen, so addirt sich das Halogen, nicht um zwei isomere Tribromhydrozimmtsäuren zu bilden, wie es nach Wislicenus geschehen soll, sondern es entsteht aus den beiden Säuren das gleiche Additionsprodukt.[1]) Man könnte sich nun vorstellen, dass die zuerst aus der bei 120° schmelzenden Säure sich bildende Tribromhydrozimmtsäure nicht beständig wäre, sondern durch Bromwasserstoffabspaltung und darauf folgende Addition sich verändert. Eine solche Tribromhydrozimmtsäure[2]) entsteht aber durch Addition von Brom zu der bei 159° schmelzenden β-Bromzimmtsäure und ist ein stabiler Körper; während nach Wislicenus aus den bei 120° und 159° schmelzenden Bromzimmtsäuren die gleichen Tribromhydrozimmtsäuren sich bilden sollten, entstehen in der That bei diesen Reactionen zwei gänzlich verschiedene Säuren.

Wird das Brom in den länger bekannten Bromzimmtsäuren durch Wasserstoff ersetzt, so sollte nach Wislicenus[3]) aus den beiden Säuren die Isozimmtsäure sich bilden. Ich habe schon früher gezeigt[4]), dass jedenfalls die gewöhnliche Zimmtsäure aus einer der Säuren entsteht, und kann jetzt meine früheren Angaben dahin ergänzen, dass auch aus der anderen Bromzimmtsäure die gewöhnliche Zimmtsäure sich bildet. Man könnte vielleicht auch hier annehmen wollen, dass zuerst eine Wasserstoffaddition stattfände, aber

---

[1]) Stockmeier, Dissertation S. 65. Da widersprechende Angaben über diesen Gegenstand existiren, so liess ich diese Versuche wiederholen; die Resultate von Stockmeier wurden als richtig befunden.

[2]) Michael u. Browne, Ber. 1886, 1380.

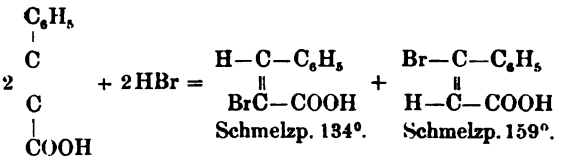
[3]) Wislicenus, S. 49.

[4]) Dies. Journ. [2] 35, 357. Ich werde hierüber, und über einige andere Versuche bezüglich der Reduction ungesättigter Säuren demnächst berichten. Die Ursache der früher gefundenen kleinen Differenzen lag in einem sehr geringen Bromgehalt, welcher sich erst durch mehrmaliges Behandeln mit Zink und Essigsäure entfernen liess.

Digitized by Google

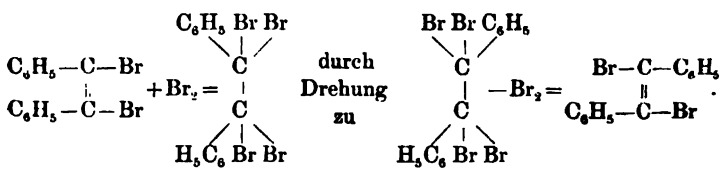
die gewöhnliche Zimmtsäure lässt sich auf keine Weise mittelst Zink und Essigsäure in Hydrozimmtsäure überführen. Es finden daher in der Zimmtsäurereihe die nämlichen Verhältnisse wie in der Krotonsäurereihe statt, indem die zwei α-Halogenderivate durch Reduction in dieselbe ungesättigte Säure übergehen.

Durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure entstehen zwei isomere Bromzimmtsäuren[1]), welchen nach Wislicenus folgende Configurationen zukommen:



Behandelt man die bei 159° schmelzende Säure mit Alkalien in der Kälte, so bildet sich Phenylacetylen und α-Bromstyrol. Wie kann aber das Phenylacetylen sich bilden, wenn nach Wislicenus Carboxyl und Brom nicht „plansymmetrisch" sind? Ich komme später auf diesen Gegenstand zurück.

Nach Wislicenus[2]) werden die bisher unerklärbaren Isomerieverhältnisse in der Stilbenreihe „als nothwendige Consequenzen der neuen Hypothese durchaus verständlich". Bekanntlich haben Limpricht und Schwanert[3]) durch Addition von Brom zu Tolan zwei isomere Dibromide erhalten. Zur Erklärung dieser sonderbaren Thatsache nimmt nun Wislicenus an, dass ein Theil des Tolanmoleküls vier Atome Brom aufnehme um nach der Drehung zwei At. Brom wieder an unverändertes Tolan abzugeben:



[1]) Stockmeier, Dissertation; Michael u. Browne, Ber. 1886, 285; 1887, 550; Erlenmeyer, das. 1886, 1937.

[2]) Wislicenus, S. 23.

[3]) Ber. 1871, 379.

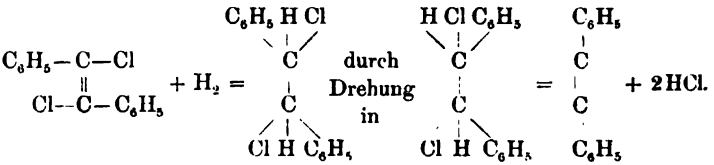
Digitized by Google

Offenbar liegt das Fundament einer derartigen Erklärung in dem Vermögen des Tolandibromids noch zwei At. Brom aufzunehmen, um in das Tetrabromid überzugehen, und man hätte wohl glauben können, dass Wislicenus, ehe er eine solche an und für sich nicht wahrscheinliche Hypothese veröffentlichte, sich überzeugt hätte, dass dies seine Richtigkeit hat. Es ist daher etwas befremdend, die bestimmte Angabe von Liebermann und Homeyer[1]) in der Literatur zu finden, wonach Tolandibromid „aus der mit überschüssigem Brom versetzten Schwefelkohlenstofflösung des Tolans" sich ausscheidet, und in der Mutterlauge nur eine kleine Mengen des gleichzeitig entstandenen Isomeren gefunden wird. Ferner machen Limpricht und Schwanert[2]) Angaben über das Verhalten des analogen Stilbendichlorids gegen Brom und geben an, dass es sich nicht mit Brom verbindet. Angesichts eines solchen Verhaltens des Stilbenbromids kann man der Erklärung von Wislicenus bezüglich der Bildung eines zweiten Tolandibromids einen wirklichen Werth wohl nicht beilegen. Auch die Bildung der Tolandichloride stimmt keineswegs mit der von Wislicenus gegebenen Erklärung überein, wonach mit steigender Temperatur die relative Menge des bei 143° schmelzenden „plansymmetrischen" Tolandichlorids zunehmen muss.[3]) Nach Zinin[4]) entstehen bei der Einwirkung von Zink auf eine kochende alkoholische Lösung von Tolantetrachlorid die Tolandichloride im Verhältniss von einem Theil des bei 143° schmelzenden, zu 2,2 Theilen des niedriger schmelzenden, während nach Lachowicz[5]) bei gleicher Behandlung in siedender essigsaurer Lösung, also bei höherer Temperatur, weniger als ein Theil des höher schmelzenden Tolandichlorids auf fünf Theile des isomeren gebildet wird. Die Unmöglichkeit der von Wislicenus angenommenen Configurationen der niedrig schmelzenden Tolandichloride und -dibromide kann

[1]) Ber. 1879, 1974.
[2]) Das. 1871, 397.
[3]) Wislicenus, S. 25.
[4]) Beilstein, Handb. (2. Aufl.) 2, 198.
[5]) Ber. 1884, 1165.

Digitized by Google

man ferner aus deren Verhalten gegen Natriumamalgam in alkoholischer Lösung beweisen, da diese Verbindungen dabei in Tolan übergehen.[1]) Die Bildung des Tolans aus dem „axialsymmetrischen" Tolandichlorid oder -dibromid ist nach Wislicenus nur durch eine vorangehende Addition von Wasserstoff erklärbar, wobei Stilbendichlorid, resp. -dibromid enstehen müssen:



Demnach muss nun das Stilbendichlorid, resp. -dibromid bei der Behandlung mit Natriumamalgam Tolan liefern, wie auch die Monochlor- und bromstilbene dasselbe Produkt geben müssen. Gegen eine solche Annahme finden sich in der Literatur folgende Thatsachen. Nach Limpricht und Schwanert[2]) geht dabei das Stilbendibromid in Stilben und Dibenzyl über, während das Monobromstilben nur Stilben liefert.[3]) Nach Zinin[4]) entsteht aus Monochlorstilben ebenfalls Stilben, während Natriumamalgam durch Einwirkung auf eine siedende alkoholiche Lösung von Tolantetrachlorid allein Tolan liefert, ein Verhalten, das die grosse Beständigkeit des Tolans gegen nascirenden Wasserstoff beweist.

Obwohl die Isomerieverhältnisse der Maleïn- und Fumarsäurereihe etwas besser mit der Hypothese von Wislicenus übereinstimmen, als die schon besprochenen Gruppen von Verbindungen, so ist der eigentliche Sachverhalt doch weit entfernt von der Meinung Wislicenus', dass keine Thatsache bekannt ist, „die der neuen Hypothese nicht entschieden als Stütze diente".[5])

[1]) Hanhardt, Ber. 1882, 900; Limpricht u. Schwanert, das. 1871, 380.

[2]) Ann. Chem. 145, 335.

[3]) Limpricht u. Schwanert, das. 155, 72.

[4]) Das. 149, 376.

[5]) Wislicenus, S, 37.

Digitized by Google

Nach Wislicenus[1]) ist die Verwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure mittelst Mineralsäuren durch eine Addition, Drehung und eine Abspaltung der Mineralsäure zu erklären. Nach dieser Auffassung findet bei der Einwirkung von bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff zuerst die Bildung von Brombernsteinsäure statt, alsdann Drehung in die begünstigte Lage so dass diese nun „unter dem Einfluss der theils durch das anwesende Wasser, theils durch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure bedingten Abspaltung von Bromwasserstoff zu Fumarsäure werden muss".[2]) In der betreffenden Reaction wird wohl das anwesende Wasser keine Rolle spielen, da man sicherlich nicht annehmen wird, dass bei 0° gesättigter Bromwasserstoff im Stande ist, Bromwasserstoff aus Brombernsteinsäure abzuspalten, insbesondere da die Brombernsteinsäure selbst in wässriger Lösung beständig ist. Aber auch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure kann keine Rolle spielen, da Fittig und Dorn[3]) besonders hervorheben, dass die Brombernsteinsäure „in rauchendem Bromwasserstoff fast vollkommen unlöslich ist". Die Unmöglichkeit der Wislicenus'schen Erklärung geht aber aus den verschiedensten Beobachtungen hervor. So wird nach Kekulé[4]) die Maleïnsäure von destillirter Bromwasserstoffsäure gelöst und „wenn man einmal bis zum Sieden erhitzt, so krystallisirt Fumarsäure heraus", während die Brombernsteinsäure, wie ich mich überzeugt habe, dabei keine Veränderung erleidet, und sogar, selbst wenn man die kochende, wässrige Lösung derselben anwendet, die Zersetzung erst nach einiger Zeit anfängt und nach zwei Stunden nicht vollendet ist.[5]) Noch unverständlicher ist die Bildung der Fumarsäure aus Maleïnsäure mittelst verdünnter Salpetersäure[6]), da man hier annehmen

[1]) Wislicenus, S. 29.

[2]) Das. 30.

[3]) Ann. Chem. 188, 92. Man kann eine gesättigte Lösung von Brombernsteinsäure und Maleïnsäure längere Zeit stehen lassen, ohne dass sich Fumarsäure bildet.

[4]) Ann. Chem. Suppl. 1, 135.

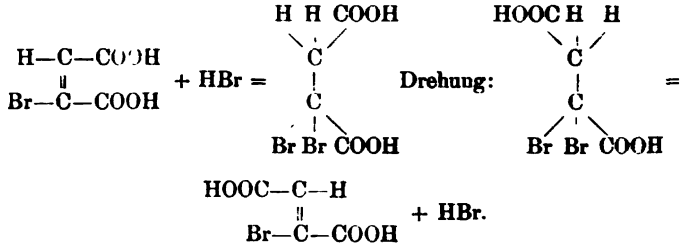
[5]) Das. 188, 90.

[6]) Kekulé, daselbst Suppl. 2, 93.

Digitized by Google

muss, dass die Aepfelsäure, oder vielleicht zuerst das unbeständige salpetersaure Salz entsteht, und es wird wohl Niemand wagen anzunehmen, dass die Aepfelsäure unter diesen Bedingungen in Fumarsäure und Wasser sich zersetzen wird.[1])

Nach Petri[2]) entsteht durch Behandlung von Brommaleïnsäure in der Kälte mit rauchendem Bromwasserstoff neben Dibrombernsteinsäure stets Bromfumarsäure. Wislicenus[3]) erklärt die Bildung der letzten Säure auf folgende Weise:



Diese Erklärung besteht eigentlich aus einer Reihe unwahrscheinlicher Annahmen. Zuerst wird die Bildung einer unsymmetrischen Dibrombernsteinsäure angenommen — eine Annahme, welche gegen alle Erfahrung ist, da bei allen bekannten Additionen von Bromwasserstoff zu ungesättigten gebromten Säuren nur symmetrisch gebromte Additionsprodukte entstehen. Alsdann wird angenommen, dass diese unsymmetrische Dibrombernsteinsäure aus ihrer bevorzugtesten Lage sich dreht, um bei 0° und bei Gegenwart von bei dieser Temperatur gesättigtem Bromwasserstoff diese Säure abzuspalten. Wenn die unsymmetrische Dibrom-

[1]) Die Ueberführung von Maleïnsäure in Fumarsäure durch Addition und Verlust von Halogenwasserstoff wurde von mir schon vor mehreren Jahren (Am. Chem. J. 5, 204) angenommen, um die Ueberführung der Aether mittelst Soda zu erklären, aber ich habe die Abspaltung nur bei höherer Temperatur angenommen. In derselben Notiz habe ich nachgewiesen, dass nur ein Dibromäthylen bei der Zersetzung von Bromäthylenbromid mit alkoholischem Kali entsteht. Wislicenus (S. 27) hat auch diese Beobachtung übersehen.

[2]) Ann. Chem. 195, 67.

Digitized by Google

bernsteinsäure schon bei 0° und bei Gegenwart von gesättigtem Bromwasserstoff so unbeständig ist, muss doch die Beständigkeit der Tribrombernsteinsäure, die ebenfalls zwei At. Brom an denselben Kohlenstoff gebunden enthält, höchst sonderbar erscheinen.

Wislicenus[1]) erklärt die Bildung von Fumarsäure[2]) bei der Reduction von Brommaleïnsäure mit unzureichenden Mengen von Natriumamalgam durch eine Addition von Wasserstoff, um Brombernsteinsäure zu bilden, Drehung und Abspaltung von Bromwasserstoff. Bei diesen Versuchen wurde die Brommaleïnsäure mit hinreichendem Natriumamalgam behandelt, um ein Aequivalent Wasserstoff zu geben, und daher könnte selbst nach der Vollendung der Reduction höchstens ein Theil des Natriums als saures Salz existiren. Wenn man nun eine vorangehende Reduction zu Brombernsteinsäure annehmen wollte, so würde eigentlich dadurch gar nichts erklärt werden, da die Brombernsteinsäure unter diesen Umständen sich nicht in Fumarsäure und Bromwasserstoff zersetzt. Es existirt schon eine Angabe von Kekulé[3]), wonach die Brombernsteinsäure, mit Natriumamalgam behandelt, Bernsteinsäure liefert, da aber Kekulé nicht die angewendeten Verhältnisse erwähnt, so wurde der Versuch wiederholt. Es wurde die Brombernsteinsäure mit einer genügenden Menge Natriumamalgam behandelt, um das Brom als Bromwasserstoff zu entfernen, und das Produkt bestand aus Bernsteinsäure- und unveränderter Brombernsteinsäure. In anbetracht der vorliegenden Verhältnisse scheint es mir, dass man der Erklärung von Wislicenus keinen Werth beimessen kann.

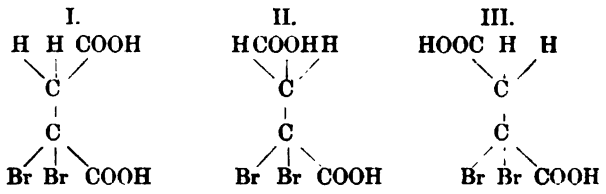
Es braucht nun wohl nicht hervorgehoben zu werden, dass selbst, wenn nach Wislicenus[4]) bei der Addition von Brom zu Maleïnsäure Bromwasserstoff sich bildet, dadurch die Bildung von Fumarsäure[5]) nicht erklärt wird, da man

[1]) Wislicenus, S. 33.
[2]) Petri, Ann. Chem. 195, 65.
[3]) Ann. Chem. 130, 21.
[4]) Wislicenus, S. 37.
[5]) Petri, Ber. 195, 59.

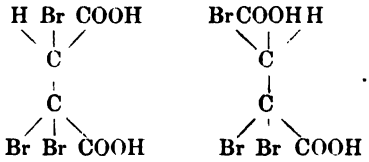
Digitized by Google

dabei nur die Bildung von Brombernsteinsäure erwarten dürfte, die unter den betreffenden Verhältnissen beständig ist.

Das Verhalten von Bromfumar- und Brommaleïnsäure gegen Brom, und von Maleïn- und Fumarsäure bei der Oxydation ist schon von van't Hoff erklärt worden, und seine Erklärung scheint mir bei der Tribrombernsteinsäure klarer, als die von Wislicenus, da nach ihm eigentlich aus der Brommaleïn- und Bromfumarsäuren wenigstens zwei Isomere entstehen sollten. Es wird dies aus den folgenden Configurationen ersichtlich, worunter nach Wislicenus[1]) keine einzige besonders bevorzugt ist:



Nimmt man dies an, so sollten aus Maleïn- und Brommaleïnsäure folgende nach Wislicenus gleichberechtigte Configurationen entstehen:



Nach der Discusion der Wislicenus'schen Erklärungen der Isomerieverhältnisse bei den Fumar- und Maleïnsäuren braucht wohl auf seine Annahmen bei der Citra- und Mesaconsäure nicht eingegangen zu werden, da hier dieselben Schwierigkeiten, nur in erhöhtem Maasse, gelten.

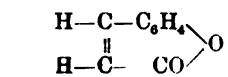
Die sehr bemerkenswerthen Isomerieverhältnisse in der Kumarsäurereihe lassen sich nach Wislicenus[2]) „nur mit

[1]) Wislicenus, S. 33. Nach Wislicenus existiren drei Configurationen für die Tribrombernsteinsäure, es scheint mir aber, als ob die mit II und III bezeichneten identisch sein sollten.

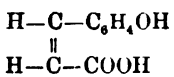
[2]) Wislicenus, S. 51.

Digitized by Google

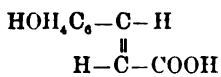
Hülfe geometrischer Betrachtungen begreifen". Nach seinen Auseinandersetzungen ist das Kumarin das Lacton der „plansymmetrischen" Kumarinsäure, während in der Orthokumarsäure eine „centrisch-symmetrische" Configuration vorliegt. Bekanntlich hat die Untersuchung von Tiemann und Herzfeld[1]) den Beweis geliefert, dass in der Perkin'schen Kumarinsynthese zuerst der Acetylsalicylaldehyd entsteht, da bei niedriger Temperatur nicht Kumarin, sondern die Acetylkumarsäure entsteht; ferner entsteht aus Benzaldehyd die gewöhnliche Zimmtsäure und aus Methyloxylbenzaldehyd die Methyläther-Kumarsäure, die verschieden ist von der isomeren Methyläther-Kumarinsäure. Die Configurationen dieser Verbindungen sind nach Wislicenus die folgenden:



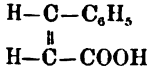
Kumarin



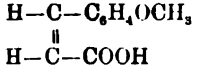
Kumarinsäure



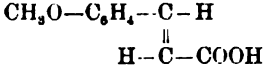
Kumarsäure



Zimmtsäure



Methyläther-Kumarinsäure



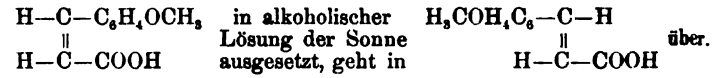
Methyläther-Kumarsäure.

Vergleicht man nun die Darstellungsweisen dieser Körper unter einander, so wird sich zeigen, dass die Wislicenus'schen Erklärungen nicht besonders gut unter einander stimmen. Behandelt man Benzaldehyd und Methoxylbenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid nach der Perkin'schen Reaction, so hätte man doch meinen sollen, dass analoge Configurationen entstehen, aber ein Blick auf die Wislicenus'schen Configurationen genügt, um zu zeigen, dass dies gar nicht stattfindet. Es scheint demnach, als ob die Configuration von einer dieser Säuren umgekehrt sein müsste, aber wenn man dies thut, so werden die Erklärungen von Wislicenus entweder in der Zimmt- oder in der Kumarinreihe völlig unverständlich. Nicht besser verständlich aber ist die Bildung des Kumarins, da nach Wislicenus die „centrisch-symmetrische" Acetylkumarsäure, die zuerst bei der Perkin'schen

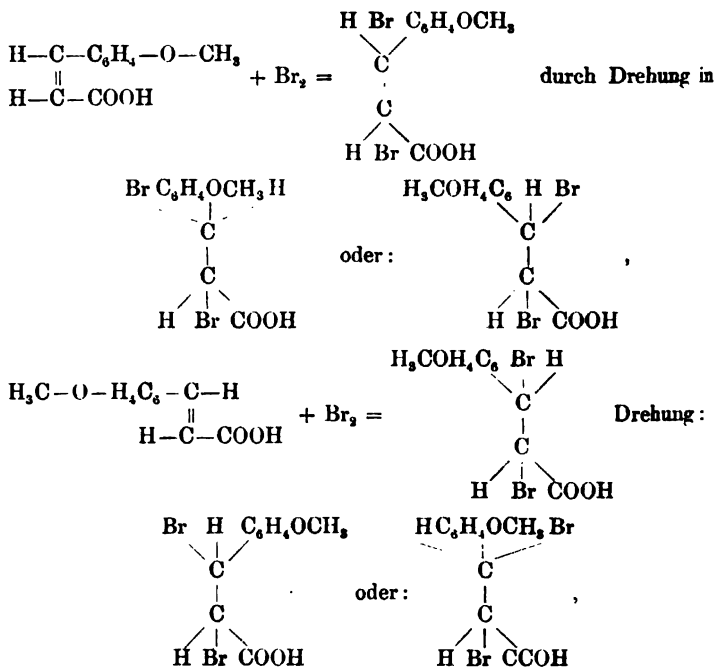
[1]) Ber. 1877, S. 284.

Digitized by Google

Reaction entsteht, bei etwas höherem Erhitzen durch Platzwechsel in eine „plansymmetrische" Configuration übergehen muss. Allerdings nimmt Wislicenus solche Platzwechsel sehr häufig an, insbesondere wenn die Reactionen sonst unverständliche Resultate liefern; aber folgendes Beispiel einer derartigen Umlagerung erscheint mir doch recht sonderbar:



Behandelt man diese Säuren mit Brom, so müssten nach Wislicenus verschiedene Verbindungen entstehen:



Die Untersuchung von Ebert[1]) hat aber den Nachweis geliefert, dass bei diesen Reactionen die nämliche Methoxyldibromhydrozimmtsäure entsteht. Wislicenus glaubt die Bildung von Kumarin aus Kumarsäure mittelst rauchenden

[1]) Ann. Chem. 216, 141.

Digitized by Google

Bromwasserstoffs durch Addition, Drehung aus der begünstigten Lage und Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasser zu erklären. Es scheint mir aber, als ob der Vorgang ohne eine derartige Annahme leicht verständlich sei. Behandelt man Kumarsäure mit gesättigtem Bromwasserstoff, so addirt sich die letzte Säure, um die Monobrommelilotsäure zu bilden. Nun hat Hochstetter[1]) nachgewiesen, dass die Melilotsäure gegen Bromwasserstoff sich ganz wie die Kumarsäure verhält, indem das Anhydrid gebildet wird, und daher kann es wohl nicht befremden, wenn die Brommelilotsäure unter denselben Verhältnissen auch das Anhydrid giebt. Dass das Brommelilotanhydrid leichter Bromwasserstoff abspaltet als die Brommelilotsäure, beruht wohl darauf, dass die α-Wasserstoffe derselben offenbar unter dem Einfluss eines mehr negativen Radicals stehen. Bedenkt man, dass nach Wislicenus die weitaus bevorzugteste Configuration der Melilotsäure „centrisch-symmetrische" Lagen für Carboxyl und $C_6H_4OCH_3$ enthält, und dass die Gruppen, um das Anhydrid zu bilden, in „plansymmetrische" Lagen übergehen müssen, so ist die Bildung derselben mittelst Bromwasserstoffs nicht sehr verständlich.[2])

---

[1]) Ann. Chem. **226**, 259.

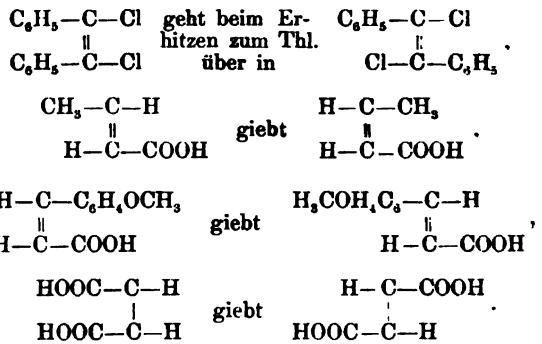
[2]) Ich habe schon vor mehreren Jahren (Am. Chem. J. **5**, 93) eine Erklärung der Isomerieverhältnisse der Kumarinreihe angegeben, welche, wie mir scheint, nicht die Beachtung gefunden hat, die sie verdient. Bedenkt man, dass der Carbonylsauerstoff des Kumarins sehr stark negativ ist, so kann es wohl nicht befremden, dass es ein Additionsprodukt mit starken Alkalien bilden kann. Aehnliche Verbindungen sind übrigens schon bekannt, es vereinigt sich z. B. $C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_3OH$ mit Natronhydrat, um das Salz $C_6H_4\langle{}^{O}_{C}\rangle C_6H_3ONa$ $\langle{}^{OH}_{ONa}$ zu bilden. Behandelt man das Natriumderivat des Kumarins mit Methyljodid, so entsteht die Methylkumarinsäure:

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{CH-CH-CO}\rangle + NaOH = C_6H_4\langle{}^{O}_{CH-CH-C}\rangle{}^{ONa}_{OH} + CH_3J =$$

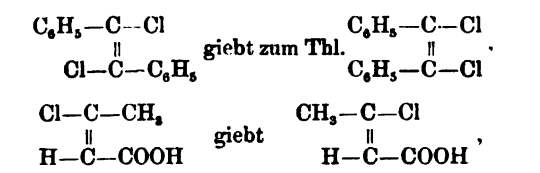
$$C_6H_4\langle{}^{O}_{CH-CH-C}\rangle{}^{OCH_3}_{OH} + NaJ.$$

Digitized by Google

Auf Seite 16 seiner Abhandlung stellt Wislicenus folgenden Satz auf: „In einem Molekularaggregate müssen daher bei genügend hoher Temperatur immer Configurationen vorkommen, welche der grössten Anziehung nicht entsprechen. Ihre Zahl wird bei steigender Mitteltemperatur der Masse wachsen". Es ist schon mehrfach auf die Unmöglichkeit dieses Satzes hingewiesen worden; es mögen aber einige Beispiele hier zusammengefasst werden:

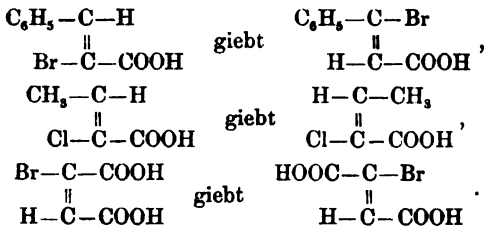


In den angeführten Beispielen gehen durch Erhitzen weniger bevorzugte Configurationen in die bevorzugten über. während bei den folgenden gerade das umgekehrte Verhältniss stattfindet:

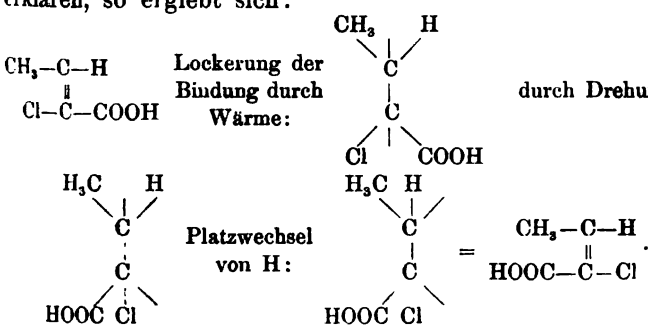


Der Uebergang dieser Verbindung in $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\C_2H_2—COOH\end{matrix}$ erinnert an die Verwandlung von $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\O\end{matrix}$ in $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OCH_3\end{matrix}$ unter denselben Verhältnissen. Es scheint mir diese Annahme mit den bekannten Thatsachen über diesen Gegenstand gut in Uebereinstimmung zu sein.

Digitized by Google



Wislicenus nimmt an, dass entweder direct Platzwechsel stattfindet, oder der Einfluss der Wärme „zeitweise die zweifache Bindung beider Kohlenstoffatome zum Theil so weit lockert, dass unter der Wirkung energischerer Affinitäten eine Drehung der Systeme, darauf der Uebertritt des dieselbe nicht veranlassenden Radicals an die nascirende Valenz desselben Kohlenstoffatoms und zuletzt die Wiederherstellung der doppelten Bindung erfolgt"[1]), daher auch nach der zweiten Annahme kein Platzwechsel stattfindet. Indem Wislicenus diese Annahme macht, um den theilweisen Uebergang von Kroton- in Allokrotonsäure zu erklären, ist er allerdings berechtigt, von einer durch energischere Affinitäten bewirkten Drehung zu sprechen; wendet man sie aber zur Erklärung der Umlagerung von β-Chlorkroton- in β-Chlorallokroton- oder von Allo-α-Chlorkroton- in α-Chlorkrotonsäure an, so scheint mir seine Erklärung nicht statthaft. Versucht man z. B. den Uebergang von Allo-α-Chlor- in α-Chlorkrotonsäure, eine Operation, die eine quantitative Ausbeute liefert, nach der Hypothese von Wislicenus zu erklären, so ergiebt sich:



[1]) Wislicenus, S. 35.

Digitized by Google

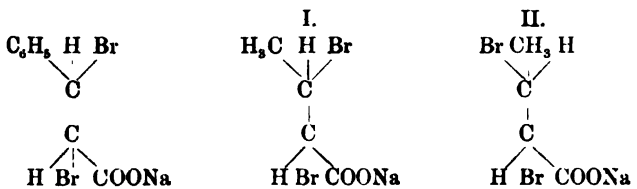
Wenn man sich nun erinnert, dass Wislicenus[1]) Folgendes annimmt: „Stets aber werden die durch die stärksten anziehenden Kräfte bedingten Lagen die bevorzugteren und selbst bei höherer Temperatur in grösserer Anzahl vorhanden sein, als jede der nur durch die Wärmestösse veranlassten Configuration", so ist es mir geradezu unverständlich, wie die schon in bevorzugter Lage sich befindende Allo-α-Chlorkrotonsäure durch Erhitzen um wenige Grade über den Schmelzpunkt quantitativ in die weniger bevorzugte Configuration übergehen kann. Bei den β-Chlorkrotonsäuren, wo der Gegensatz noch auffallender ist, bemerkt Wislicenus[2]), dass der Uebergang „vielleicht unter dem Einfluss des Hydroxylwasserstoffatoms stattfindet, welches, wenn man sich die Carboxylgruppe ebenfalls räumlich zu dem Reste vorstellt, in ganz besondere Nähe zu der Stellung III tritt". Ich muss gestehen, dass ich auch diese Erklärung nicht verstehen kann. Sind nicht z. B. das Carboxyl und Chlor in einer der möglichen Configurationen der $\alpha\beta$-Dichlorkrotonsäure ebenfalls in derselben Lage? und trotzdem ist nach Wislicenus diese Lage so wenig bevorzugt, dass nur ein höchst geringer Theil der entstandenen Chlorkrotonsäuren aus dieser Configuration entsteht! Dieselben Schwierigkeiten treten ein, wenn man einen directen Platzwechsel annimmt, und es scheint mir daher, dass die Hypothese von Wislicenus mit dem Verhalten alloisomerer Verbindungen in der Hitze in directem Widerspruch steht.

Der bemerkenswerthe Vorgang, wobei Salze gewisser β-Halogensäuren in Kohlendioxyd, Metallhalogen und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen, verliert nach Wislicenus[3]) „seine überraschende Eigenthümlichkeit vollkommen, wenn man ihn an der Hand der entwickelten Theorie geometrisch verfolgt". Der Grund dieser Erscheinung liegt nach ihm darin, dass „unter dem Einfluss der besonders starken chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichst räumliche Annäherung der beiden

[1]) Wislicenus, S. 16.
[2]) A. a. O. S. 56.
[3]) A. a. O. S. 60.

Digitized by Google

Elemente" eintritt? Nun hat Wislicenus berechnet, dass die relativen Entfernungen der Bindestellen des Broms und Natroxyls in α- und β-Bromphenylessigsäuren im Verhältniss von 1 zu 1,023 stehen; da nun das Brom in der α-Säure räumlich schon näher dem Natroxyl ist; und dieselben Verwandtschaften in den beiden Verbindungen ins Spiel kommen, so ist offenbar das Brom der α-Säure dem Natrium näher als in der β-Säure. Aus der Erklärung von Wislicenus scheint mir hervorzugehen, dass bei dem α-Salz eine Abspaltung von Bromnatrium und Kohlensäureanhydrid noch leichter vor sich gehen sollte, als bei dem β-Salz. Bekanntlich zeigen aber die Salze der α-Halogensäuren im Gegensatz zu den Salzen der β-Säuren eine auffallende Beständigkeit, und Kohlendioxydabspaltung findet gar nicht statt. Und doch sollen nach Wislicenus diese Unterschiede durch seine Hypothese eine Erklärung finden. Auch von der relativen Leichtigkeit der Zersetzung verschiedener β-Halogensäuren kann man nach ihm[1]) in einigen Fällen „sich vom Boden der entwickelten Theorie aus davon Rechenschaft geben". Die relativ grössere Zersetzbarkeit der $\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäure gegenüber der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure wird durch Verschiedenheiten in der Bevorzugung der möglichen Configuration erklärt:



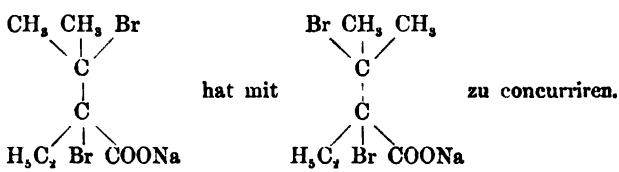
Während nach Wislicenus diese Configuration der Dibromhydrozimmtsäure „die unbedingt bevorzugte ist", findet bei den Dibrombuttersäureconfigurationen „infolge der stark positiven Natur der Methylgruppe und Wirkung auf das α-ständige Bromatom" eine Concurrenz statt. Da aus der Configuration II eine Abspaltung von Kohlendioxyd unmöglich ist, so geht die Zersetzung schwieriger vor sich bei der

[1]) Wislicenus, S. 62.

Digitized by Google

Dibrombuttersäure, als bei der Dibromhydrozimmtsäure, wo keine Concurrenz stattfindet.

Wenn ich diese Erklärung recht verstehe, so besteht das Natriumdibrombutyrat aus den Configurationen I und II, und es scheint mir, dass die Moleküle der ersten Configuration sich ebenso leicht zersetzen sollten, als die Moleküle der analogen Dibromhydrozimmtsäureconfiguration; ob sich nun nach der Zersetzung dieser Moleküle abermals solche Moleküle bilden sollen, braucht wohl nicht erörtert zu werden. Wenn man der Hypothese von Wislicenus streng folgt, so sollte doch das dibrombuttersaure Natrium eigentlich am leichtesten zerfallen, da bei dem dibromhydrozimmtsaurem Natrium das negative Phenyl und Wasserstoff in „correspondirenden Lagen sind, während bei der Configuration I des Natriumdibrombutyrats positives Methyl und Wasserstoff einander gegenüberstehen". In der ersten Configuration müsste die relative Entfernung von Brom zu Natrium grösser sein, als in Configuration I des zweiten Salzes, da, während Phenyl sich dem Wasserstoff nähert, also der Annäherung von Brom zu Natrium entgegenwirkt, Methyl sich vom Wasserstoff entfernen, also die Annäherung von Brom zu Natrium begünstigen sollte. Aber selbst der verzögernde Einfluss der Concurrenz der beiden Configurationen I und II ist schwer zu verstehen, da bei dem α,β-dibromcapronsaurem Natrium, wo die Concurrenz noch grösser ist, als beim dibrombuttersaurem Natrium, jene Zersetzung ausnehmend leicht stattfindet:



Diese Kritik ist schon so weit über die ursprünglich bestimmte Grenze gewachsen, dass die übrigen von Wislicenus gegebenen Erklärungen nur ganz kurz erörtert werden sollen.

Digitized by Google

Die Verschiedenheiten in dem Verhalten von β-Halogensäure und ihren Salzen gegen Wasser und Basen braucht überhaupt nicht besprochen zu werden, da dieselben trotz des Satzes von Wislicenus:[1]) „Es beruht dies einzig und allein auf den ganz verschiedenen bevorzugteren Configurationen der freien Säure und ihrer Salze" mindestens ebenso gut verständlich sind nach den jetzigen Strukturformeln, als nach der Auffassung von Wislicenus. Die Erklärung der Bildung von Brommethakrylsäure, welche in demselben Kapitel vorkommt[2]), soll aber erwähnt werden, da sie mir nicht verständlich ist. Sie soll nach Wislicenus „durch die überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl veranlasst werden", wodurch innermolekularer Platzwechsel stattfindet. Wislicenus vergisst, dass Brom nicht mit Carboxyl, sondern mit COONa in „correspondirender Lage" ist und da „unter dem Einfluss der besonders starken chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichste räumliche Annäherung der beiden Elemente"[3]) schon eingetreten ist, so ist die Erklärung durch Platzwechsel wohl nicht leicht zu begreifen.

In der Erklärung der Bildung von Lactonen nimmt Wislicenus den Grundgedanken Hjelt's[4]) an, dass dieselbe durch relativ geringe Entfernung der Hydroxylgruppen bedingt wird: eine Ansicht, die eine grosse Wahrscheinlichkeit besitzt. Es ist aber nicht leicht zu verstehen, warum das Halbchlorid der Bernsteinsäure sogar bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydrid übergeht, da nach Wislicenus[5]) die Carboxyle der Bernsteinsäure unter diesen Bedingungen sicherlich nicht in „correspondirenden Lagen" sind, und warum sollten die negativen Gruppen COCl und COOH in eine höchst ungünstige Configuration bei gewöhnlicher Temperatur übergehen? Auch dass nach Wislicenus die relativ schwierige Bildung von δ-Lactonen darin liegt, dass der Anhydridsauerstoff sich gewaltsam zwischen den Tetraëder-

---

[1]) Wislicenus, S. 63.
[2]) A. a. O., S. 66.
[3]) A. a. O., S. 60.
[4]) Ber. 1882, 630.
[5]) Wislicenus, S. 70.

Digitized by Google

ecken eindrängen muss, ist mir nicht ganz klar, da die noch längeren Hydroxyle vor der Lactonbildung mehr Raum einnehmen müssen, und warum sollte der Anhydridsauerstoff nicht darin genügend Platz haben? Aber man hat sich nur zu der aromatischen Reihe zu wenden, um zu sehen, dass bei manchen δ-Lactonen der Sauerstoff sich sogar mit Vorliebe „gewaltsam" eindrängt, wie z. B. beim Methylumbelliferon, einem δ-Lacton, dessen Oxysäure frei gar nicht existirt.

Hiermit sind die von Wislicenus zur Bestätigung seiner Hypothese vorgebrachten Thatsachen erschöpft; es sollen aber zuletzt einige von den Versuchen besprochen werden, welche dieser Forscher zur Bestätigung seiner Hypothese angestellt hat. In Betreff der Bildung von Allo-α-Chlorkrotonsäure aus $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure habe ich schon gezeigt, dass Wislicenus, wie es scheint aus Unkenntniss mit meinen Arbeiten[1]), übersehen hat, dass die Entstehung einer solchen Säure schon eine experimentelle Basis hatte; da übrigens jede der Chlorkrotonsäuren mehrere Configurationen besitzen muss, so wird man den Vermuthungen von Wislicenus keinen sehr grossen Werth beilegen. Die anderen angegebenen Vermuthungen waren einfache Folgen der van t'Hoff'schen Hypothese, mit Ausnahme der Bildung von Dibrommaleïn- neben Dibromfumarsäure bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure. Nach Wislicenus[2]) bildet sich zuerst allein die Dibrommaleïnsäure, die durch den entstehenden Bromwasserstoff theilweise in Dibromfumarsäure übergeführt wird. Es ist schon die Unzulänglichkeit der Wislicenus'schen Erklärung der Bildung von zwei Tolandibromiden bei der Addition von Brom zu Tolan besprochen worden, und da Röser und Haselloff[3]) gezeigt haben, dass gleichzeitig zwei alloisomere Dibromzimmtsäuren bei der Addition von Brom zu Phenylpropiolsäure entstehen, so sollten, der Analogie nach, aus jedem Acetylenderivat, in welchem der Kohlenstoff mit negativen organischen Radicalen gebunden ist, durch Addition von Halogen zwei Isomere entstehen.

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 174.
[2]) Wislicenus. S. 37.
[3]) Ber. 1887, 1576.

Digitized by Google

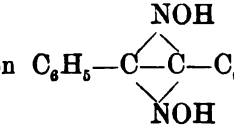
Da bei der Bildung der Tolandibromide die Alloisomeren direct entstehen, so sollten auch zwei Dibromsäuren bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure direct sich bilden. Im Gegensatz zu der Hypothese von Wislicenus möchte ich behaupten, dass bei dieser Reaction sogleich zwei Dibromsäuren sich bilden; dass aber etwas von der Dibrommaleïnsäure, die, wie es scheint, das Hauptprodukt ist, durch den nebenbei entstandenen Bromwasserstoff in Bromfumarsäure übergeht, wird wohl Niemand bestreiten.

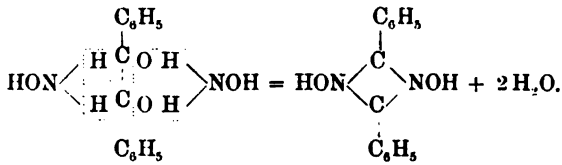
Man könnte vielleicht der Meinung sein, dass durch Umkehrung der Hypothese von Wislicenus diese Verwirrung hätte vermieden werden können, aber eine einfache Ueberlegung zeigt, dass nichts dadurch gewonnen wird. Mit einer solchen Annahme ist aber die Möglichkeit der van't Hoff'schen Hypothese in ihrer Anwendung auf die Bildung ungesättigter Körper erschöpft. Es ist wohl Niemandem entgangen, dass Wislicenus in der That die wahrscheinlichste von zwei Möglichkeiten angenommen hat, und mit dem Beweise, dass sie unhaltbar ist, müssen nunmehr die von van't Hoff aufgestellten Hypothesen aufgegeben werden, soweit diese auf die räumliche Lagerung der Atome im Molekül sich beziehen. Sobald man diese Hypothesen auf bekannte Reactionen anwenden will, werden die widersprechendsten Resultate erhalten, die nicht mit dem thatsächlich Bekannten in Uebereinstimmung zu bringen sind. Trotzdem hat aber die ursprüngliche van't Hoff'sche Hypothese der organischen Chemie einen grossen Dienst erwiesen, da man dadurch wenigstens die mögliche Anzahl von Isomeren in Fällen ermitteln kann, wo die bisherigen theoretischen Ansichten völlig unzulänglich sind.

Die Idee, man könne mittelst der van't Hoff'schen und Wislicenus'schen Hypothese wirklich die Lagerung der Atome im Raum ermitteln, konnte nicht lange ohne weitere Frucht bleiben, und von welcher Art diese sein wird, kann man aus der Arbeit von K. Auwers und V. Meyer[1] über die Benzildioxime ersehen. Aus einigen Versuchen

[1]) Ber. 1888, 784.

Digitized by Google

über diese Verbindungen halten diese Forscher sich berechtigt, folgenden Satz aufzustellen: „Für die Natur der Kohlenstoffvalenz folgt hieraus, dass zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome in zwei verschiedenen Arten gebunden sein können: in einer solchen, welche entgegengesetzte Rotation gestattet, und in einer anderen, bei welcher solche nicht stattfindet". Dieser Satz beruht ganz auf der, wie ich glaube, unberechtigten Deutung eines einzelnen Versuches. Bei der Einwirkung von Benzil auf Hydroxylamin bilden sich gleichzeitig zwei isomere Oxime, und man ist wohl berechtigt, einem von diesen Körpern die normale Constitution eines Dioxims zu geben. Für das zweite Oxim haben Auwers und Meyer unter vielen andern die Constitution  — „trotz ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit — geprüft und widerlegt". Bedenkt man aber, dass Knorr[1]) durch seine Untersuchung über das Verhalten von γ-Diketonen gegen Hydroxylamin den Beweis erbracht hat, dass zwei Carbonyle gleichzeitig auf ein Hydroxylamin einwirken können, so scheint es mir, dass ein ähnliches Verhalten bei dem Benzil doch nicht so unwahrscheinlich ist. Bei den γ-Diketonen rührt die Hälfte des austretenden Wasserstoffs aus dem Keton selbst her; es ist dies aber bei dem Benzil nicht möglich, und daher vollzieht sich die Reaction, indem auch die Wasserstoffe eines zweiten Hydroxylamins an der Reaction theilnehmen:



Wie beweisen nun Auwers und Meyer, dass diese nicht unwahrscheinliche Constitution des zweiten Oxims nicht die richtige ist? Durch einen einzelnen Versuch, und zwar

[1]) Ann. Chem. **236**, 296.

Digitized by Google

dadurch, dass durch Oxydation die nämliche, zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Verbindung entsteht. Diesem Oxydationsprodukt kann nach den Genannten nur die Constitution $\begin{matrix} C_6H_5-C=N-O \\ C_6H_5-C=N-O \end{matrix}$ zukommen; aber man wird vergebens in ihrer Abhandlung nach irgend einem Beweis suchen, dass der Körper in Wirklichkeit diese Constitution besitzt. Sollte ein Körper, der Sauerstoff an Sauerstoff gebunden enthält, nach den wenigen Analogiefällen, die überhaupt bezüglich einer derartigen Gruppirung bekannt sind, die Beständigkeit dieses Oxydationsproduktes zeigen? Wäre es nicht zu erwarten, dass ein solcher Körper bei der Reduction Wasserstoff aufnehmen würde, um wieder das Oxim zu geben? Ist die Bildung dieses Oxydationsproduktes bei der Einwirkung von Jod in der Kälte auf eine wässrige Lösung von $C_6H_4\langle\begin{matrix} CONa-CNa(NO_2)-C_6H_5 \\ O \\ CO \end{matrix}$[1]) etwa ein Beweis für die angenommene Constitution, oder dafür, dass es bei der Vergasung vollständig in Phenylcyanat übergeht? Aber selbst wenn man diese Constitution annehmen wollte, ist die Bildung eines solchen Körpers aus einem Oxim, das die oben angenommene Constitution der zweiten Verbindung besitzt, durchaus unmöglich? Nimmt man die Hydroxylwasserstoffe durch Oxydation weg, so entstehen vierwerthige Stickstoffatome, die sicherlich sich bestreben werden, entweder drei- oder fünfwerthig zu werden. Ist unter diesen Bedingungen die Umlagerung von

$$C_6H_5-\overset{\overset{NO}{\diagup\diagdown}}{\underset{\underset{NO}{\diagdown\diagup}}{C-C}}-C_6H_5 \text{ in } C_6H_5-C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup N-O \\ \text{--} \quad | \quad C-C_6H \\ O-N \end{matrix}$$

schwieriger zu begreifen, als die Bildung eines solchen Körpers durch Einwirkung von Jod in der Kälte auf

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} CONa-CNa(NO_2)-C_6H_5? \\ O \\ CO \end{matrix}$$

[1]) Gabriel, Ber. 1887, 1146.

Digitized by Google

oder, um bei den Oximen zu bleiben, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Kälte auf

$$C_6H_5-CN(OH)-C_6H_5$$

die Verbindung $C_6H_5-CCl-N-C_6H_5$ sich bildet?

In Betracht der völlig unsicheren Grundlage, auf welcher Auwers und Meyer den oben citirten Satz aufstellen wollen, ist man wohl berechtigt, ihm einen wirklichen Werth abzusprechen.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einige Missverständnisse meiner Arbeiten zu berichtigen. In einer Notiz über die Bromzimmtsäuren[1]) habe ich folgende Bemerkung gemacht; „Ohne näher darauf einzugehen, möchte ich doch hervorheben, dass in der van't Hoff'schen Hypothese nicht genügend zwischen physikalischer und chemischer Isomerie unterschieden wird", Wislicenus[2]) macht hierzu folgende Bemerkung: „Der nun folgende Satz zeigt, dass Michael zwischen der Gährungs- und Para-Milchsäure etc. nur den Unterschied einer einzigen optischen Eigenschaft gelten lässt, die Abweichungen in den chemischen Eigenschaften, z. B. der Salze, aber ganz vergisst". Zur Klarstellung wird Folgendes aus van't Hoff's Broschüre[3]) citirt, welches sich auf die durch asymmetrische oder ungesättigte Kohlenstoffatome bedingte Isomerie bezieht: „Isomere Körper der angegebenen Art zeigen, wie vorauszusehen, keine Verschiedenheit des chemischen Charakters, im Gegentheil herrscht vollkommene Uebereinstimmung in ihren chemischen Reactionen. Die Unterscheidungsmerkmale solcher Körper werden als lediglich in einer mehr oder minder grossen Verschiedenheit einzelner physikalischer Eigenschaften bestehen". Der Zweck meiner Bemerkung geht aus dem folgenden Satz hervor: „Es scheint mir eine bedenkliche Annahme, dass die Constitutionen von Körpern, die sich nur durch eine einzige optische Eigenschaft unterscheiden, auf die nämliche Weise erklärt werden soll, als die Con-

[1]) Ber. 1887, 550.
[2]) Wislicenus, S. 5.
[3]) A. a. O., S. 19.

Digitized by Google

stitution von Körpern, die ganz verschiedene chemische Eigenschaften haben, umsomehr da man nun weiss, dass die Natur jener optischen Erscheinungen von dem Lösungsmittel, sogar von der Concentration der Lösung abhängig ist". Damit wurde gemeint, dass nicht, wie van't Hoff annimmt, verschiedene Configurationen derselben Constitution sich allein durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden, sondern dass bei manchen auch Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten dadurch bedingt werden. Wie Wislicenus daraus schliessen konnte, dass ich die verschiedenen chemischen Eigenschaften der Gährungs- und Paramilchsäure vergessen habe, ist mir nicht verständlich.

Ferner meint Wislicenus, dass ich geometrische Gründe entweder nicht anerkenne oder für so unwahrscheinlich oder verwerflich halte, dass ihrer nicht erwähnt wird. Ich möchte auf folgenden Satz in einer schon vor mehreren Jahren[1]) veröffentlichten Notiz aufmerksam machen, worin es sich um Ringschliessen handelt: „Wahrscheinlich liegt der Grund in der räumlichen Vertheilung der Atome im Molekül; und es lässt sich wohl hoffen, dass eine eingehende Erforschung des besprochenen Gebietes zu einer tiefern Einsicht der Constitution der organischen Verbindungen führen wird." Dass ich aber gezögert habe, die van't Hoff'sche Hypothese auf die Isomerieverhältnisse der Zimmtsäurereihe anzuwenden, dürfte wohl durch diese Kritik seine Berechtigung gefunden haben.

Tufts College, Mass. U. S. A., im Mai 1888.

---

[1]) Ber. 1881, 2110.

Digitized by Google

Ueber das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin;

von

W. Pfitzinger.

Im Anschluss an die Arbeiten C. Beyer's über Condensationen aromatischer Amine mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe wurden die nachstehend beschriebenen Versuche unternommen.

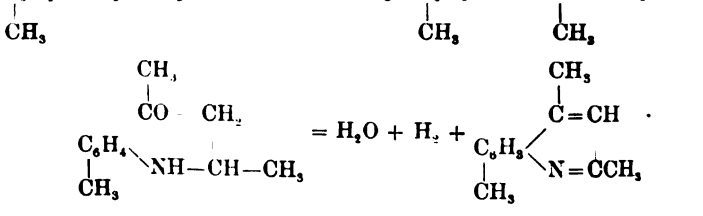
Wie C. Beyer[1]) gezeigt hat, condensirt sich Anilin mit einem Gemenge von Paraldehyd und Aceton in salzsaurer Lösung zu $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_7N + CH_3CHO + CH_3COCH_3 = C_{11}H_{11}N + 2H_2O + H_2.$$

Ersetzt man das Anilin durch das ihm homologe p-Toluidin, so erhält man ein Analogon jener Base, das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin.

Nimmt man nun mit Beyer an, dass aus Paraldehyd und Aceton zunächst Aethylidenaceton entsteht, dass weiterhin dieses Aethylidenaceton mit dem aromatischen Amin, hier p-Toluidin, ein dem Diacetonamin ähnlich constituirtes Condensationsprodukt liefert, und dass zum Schluss dieses letztere unter Verlust von Wasser und Wasserstoff in das entsprechende Chinolinderivat übergeht, so würde die Bildung der hier beschriebenen Base durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden können:

$$CH_3CHO + CH_3COCH_3 = CH_3CH{=}CH{-}CO{-}CH_3 + H_2O$$



[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 393.

Digitized by Google

Ob bei der Condensation, wie bei der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese [1]), als Nebenprodukte secundäre aromatische Basen, etwa Monoäthyl-p-toluidin oder Isopropyl-p-toluidin entstehen, wurde nicht näher untersucht.

Im Folgenden sollen Darstellung und Eigenschaften des $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolins, sowie einige Salze desselben kurz beschrieben werden.

Die Base. $C_{12}H_{13}N$.

Ein Gemisch von 30 Grm. Paraldehyd und 40 Grm. Aceton wird unter guter Eiskühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann unter fortgesetzter Kühlung etwa 12 Stunden sich selbst überlassen. Die trübe, braun gefärbte, stark rauchende und fluorescirende Flüssigkeit wird nunmehr unter kräftigem Umschütteln zu einem Brei von 65 Grm. p-Toluidin und 130 Grm. rauchender Salzsäure gefügt, und das Gemenge unter häufig wiederholtem Schütteln 6—8 Stunden im Wasserbade erwärmt. Man verdünnt dann mit Wasser, treibt durch kurzes Kochen neutrale Condensationsprodukte des Acetons, resp. Aldehyds aus der sauren Flüssigkeit aus, übersättigt dieselbe schliesslich mit Alkali und destillirt aus der entstandenen Emulsion alles Flüchtige durch einen kräftigen Dampfstrom ab. Hierbei geht zunächst der Reaction entgangenes p-Toluidin — es ist an Geruch und Krystallform leicht zu erkennen — gemengt mit wenig der Chinolinbase über, und schliesslich diese selbst in fast reinem Zustande. Das rohe Basengemisch wird mechanisch vom Wasser getrennt, in absolutem Alkohol gelöst und in dieser Lösung mit einer gleichfalls alkoholischen, heiss gesättigten Auflösung von Pikrinsäure im Ueberschuss versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag des Pikrats der Chinolinbase bildet nach dem Absaugen, Waschen mit kaltem Alkohol und Trocknen leichte, grüngelbe Brocken, während sich pikrinsaures p-Toluidin als leicht lösliches Salz in den alkoholischen Mutterlaugen findet. Suspendirt man

[1]) Ber. 17, 1698.

Digitized by Google

das Pikrat in Wasser, so erhält man auf Zusatz von Natronlauge die freie Chinolinbase, welche man zweckmässig von Neuem mit Wasserdampf übertreibt. Sie findet sich dann in dem Destillat in Form von compacten Massen oder feinen weissen Nadeln.

So dargestellt ist das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin fest. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und heissem 50procent. Alkohol. In Wasser ist es nur wenig löslich. Beim Erkalten seiner heissen wässrigen Lösung fällt es als Oel aus, welches indess bald zu feinen, weissen Nadeln erstarrt, die bei 63°—64° schmelzen. Dieselben sind wasserhaltig. An der Luft beständig, verlieren sie im Exsiccator über Schwefelsäure schnell an Gewicht, nehmen aber beim nachherigen Stehen an der Luft den gesammten Verlust wieder auf. Aehnlich wie aus Wasser lässt sich aus 50procent. Spiritus die Base in weissen, glänzenden Nadeln erhalten, welche denselben Schmelzpunkt, beim Trocknen über Schwefelsäure indess ein etwas abweichendes Verhalten zeigen und deshalb an Stelle von Wasser vielleicht Alkohol gebunden enthalten.

Völlig wasserfrei ist das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin bei seiner grossen Verwandtschaft zum Wasser nur durch sorgfältiges Trocknen mit Aetzkali zu erhalten, indem man letzteres zunächst einige Tage mit einer ätherischen Lösung der Base und schliesslich noch einige Stunden mit der vom Aether befreiten geschmolzenen Verbindung auf dem Wasserbade zusammenbringt. Erst nach derartigen Operationen wurden auf die Formel $C_{12}H_{13}N$ gut stimmende Analysenwerthe erhalten. Indess gelang es mir nicht, die entwässerte Substanz völlig in den festen Zustand überzuführen, vielmehr haftete ihr hartnäckig ein Oel an, welches nicht zu entfernen war und eine sichere Schmelzpunktsbestimmung unmöglich machte.

Die entwässerte Base siedet bei 277°—278° (uncorr.) und bildet geschmolzen ein schwach gelbes, das Licht stark brechendes Oel, welches beim Erkalten zum grössten Theil zu schönen, oft beträchtlich grossen, glänzenden Tafeln er-

Digitized by Google

starrt. Dieselben trüben sich an der Luft unter Wasseraufnahme, wobei übrigens auch der ölig gebliebene Theil fest wird. Pulvert man nach einiger Zeit die Substanz und lässt man sie sich völlig mit Wasser sättigen, so schmilzt sie schliesslich bei 63°—64° und zeigt alle Eigenschaften des durch Krystallisation aus Wasser gewonnenen Produktes.

Die Base besitzt einen eigenthümlich süsslichen, entfernt an Pfeffermünze erinnernden Geruch und einen beissend bitteren Geschmack, den ihre Salze mit ihr theilen. Ihre Dämpfe verursachen eingeathmet ein Kratzen im Halse und heftigen Reiz zum Husten. Mit Wasserdampf ist sie ziemlich schwer flüchtig. Gegen salpetrige Säure ist sie völlig indifferent. Desgleichen erweist sie sich gegen Jodmethyl als tertiäre Base.

0,4632 Grm. der nach obigen Angaben gereinigten und sorgfältig getrockneten Verbindung lieferten bei der Verbrennung 1,4325 Grm. CO_2 und 0,3205 Grm. H_2O, entsprechend 84,35% Kohlenstoff und 7,71% Wasserstoff.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$:	Gefunden:
C	84,17 %	84,35 %
H	7,62 „	7,71 „.

Salze.

Das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin vereinigt sich als starke einsäurige Base mit Säuren zu wohl charakterisirten, schön krystallisirenden und, soweit untersucht, meist wasserhaltigen Salzen.

Das saure Sulfat: $C_{12}H_{13}N.SO_4H_2+H_2O$.

Eine Lösung der Base in überschüssiger, heisser, 20-procent. Schwefelsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner, weisser Nadeln, welche abgesaugt, mit wenig Eiswasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise das primäre Sulfat in zarten, weissen Nadeln oder auch grösseren rhomboëderähnlichen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100°—110° leicht entweicht. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Wasser, ziemlich schwer dagegen in kaltem Alkohol; es schmilzt, rasch erhitzt, bei 221°—222°.

Digitized by Google

1,0276 Grm. lufttrocknes, aus absolutem Alkohol umkrystallisirtes Salz verloren beim Erhitzen auf 100°—110° 0,0594 Grm. an Gewicht, einem Wassergehalte von 5,78% entsprechend.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N.SO_4H_2+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,27%	5,78%.

0,9282 Grm. des getrockneten Salzes gaben, mit Chlorbaryum gefällt, 0,8095 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 36,67% SO_4H_2.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N.SO_4H_2$:	Gefunden:
SO_4H_2	36,44%	36,67%.

Chlorwasserstoff-Salz: $C_{12}H_{13}N.HCl+2H_2O$.

Dieses Salz wird in ähnlicher Weise wie das saure Sulfat und zwar durch Auflösen der Base in heisser 18procentiger Salzsäure dargestellt. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem Brei weisser Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallirt werden. Das Salz ist in heissem Wasser, wie auch in Alkohol sehr leicht löslich. Auf 240° erhitzt, ist es noch nicht geschmolzen. Sein Krystallwasser entweicht theilweise schon im Exsiccator über Schwefelsäure. vollständig bei 100°—110°, wobei die glänzenden Krystallnadeln matt werden.

0,8963 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100°—110° 0,1361 Grm. oder 15,18% Wasser.

0,9302 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz lieferten bei einer Clorbestimmung 0,6388 Grm. Chlorsilber, entsprechend 16,99% Chlor.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N.HCl+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	14,78%	15,18%
	Berechnet für $C_{12}H_{13}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	17,11%	16,99%.

Platindoppelsalz: $2[C_{12}H_{13}N.HCl].PtCl_4+2H_2O$.

Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz des salzsauren $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolins in hellgelben Nadeln aus. Dasselbe ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether so gut wie nicht löslich. Aus sehr viel heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser lässt es sich in Nadeln von gelber Farbe gewinnen, welche 2 Mol. Krystallwasser sehr fest gebunden enthalten. Von diesem entweicht bei 100°—110° noch keine Spur. Erst eine Temperatur von 125°—130° vermag es völlig auszutreiben.

Digitized by Google

0,4783 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Erhitzen auf 125°—130° 0,022 Grm. oder 4,59 % Wasser.

0,2085 Grm. bei 100°—110° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,0513 Grm. oder 24,61 % Platin.

0,4817 Grm. lufttrocknes Salz lieferten beim Glühen 0,1195 Grm. oder 24,85 % Platin.

0,3967 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode 12,8 Ccm. Stickstoff bei 756 Mm. B. und 23°, entsprechend 3,62 %.

	Ber. f. $(C_{12}H_{12}N.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
H_2O	4,57 %	4,59 %	—	—	—
Pt	24,68 „	—	24,61 %	24,85 %	—
N	3,56 „	—	—	—	3,62 %

Bemerkenswerth ist, dass das entwässerte Salz beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit das gesammte Krystallwasser wieder aufnimmt.

0,4563 Grm. des bei 125°—130° getrockneten Salzes wurden über Nacht lose bedeckt stehen gelassen. Es war dann eine Gewichtszunahme von 0,0210 Grm. zu constatiren an Stelle von 0,0220 Grm., welche Zahl dem vorherigen Verluste entsprach.

Dichromat: $(C_{12}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$.

Dieses für Basen der Chinolinreihe charakteristische Salz entsteht leicht, wenn man eine Lösung der Base in Schwefelsäure mit Kaliumdichromat versetzt. Der ziegelrothe, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Niederschlag wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Hierbei schiesst das Salz in schönen, gelbrothen, oft centimeterlangen Nadeln an, welche beim Erwärmen über 150° unter Schwärzung sich allmählich zersetzen. Im Dunkeln aufbewahrt sind dieselben beständig, am Licht werden sie sehr bald missfarben. Eine Chrombestimmung bestätigte die Formel $(C_{12}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$.

0,9338 Grm. Salz hinterliessen beim Glühen 0,2542 Grm. Chromoxyd, welche Menge einem Chromgehalte von 18,66 % entspricht.

	Ber. f. $(C_{12}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr	18,69 %	18,66 %.

Pikrat: $C_{12}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dieses Salzes wurde schon oben bei Gelegenheit der Reinigung der Base gedacht. Es entsteht leicht als ein in

Digitized by Google

Alkohol, auch heissem, schwer löslicher Niederlag beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure. Aus heissem Alkohol, oder besser siedendem Aceton, in dem es weit löslicher ist, umkrystallisirt, bildet es schöne, grüngelbe, leichte Nadeln, welche, schnell erhitzt, constant bei 200°—201° schmelzen.

0,3182 Grm. Salz lieferten, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, bei 21° und 754 Mm. B. 39,6 Ccm. oder 14,05% Stickstoff.

	Ber. f. $C_{12}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	14,12%	14,05%

Jodmethylat: $C_{12}H_{13}N.CH_3J + H_2O$.

Als tertiäre Base vereinigt sich das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin mit Jodmethyl zu dem Jodid einer quaternären Ammoniumbase. Diese Vereinigung erfolgt schon beim Stehenlassen eines Gemisches von Base und Jodmethyl in Aether, wobei sich das Additionsprodukt allmählich in gelben Nädelchen abscheidet. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Base in etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl ohne Verdünnungsmittel auflöst. Die zu Anfang klare Mischung trübt sich sehr schnell unter schwacher Erwärmung und geht bald in einen gelben Krystallbrei über. Man vollendet die Reaction durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, verjagt schliesslich das überschüssige Jodmethyl, kocht den harten, gelben Rückstand mit Aether aus und krystallisirt das Ungelöste aus heissem Wasser um. Auf diese Weise erhält man schwach gefärbte, glänzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N.CH_3J + H_2O$, welche beim schnellen Erhitzen bei 225°—226° schmelzen, nachdem sie bei 100° gelb und später roth geworden sind. Ihr Krystallwasser entweicht bei 100°—110° leicht und vollständig, zum Theil auch schon im luftleeren Raum über Schwefelsäure. In beiden Fällen werden die vorher glänzenden und nur schwach gefärbten Krystalle matt und intensiv gelb. In heissem Wasser löst sich das Jodmethylat sehr leicht zu fast farbloser Lösung, in Alkohol dagegen mit gelber Farbe, in Aether ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung enthält vermöge ihrer intensiven Färbung augenscheinlich das wasserfreie Salz, welches auch auf Zusatz von Aether aus derselben

Digitized by Google

in gelben Flocken gefällt wird. Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodids mit Natronlauge, so scheidet sich zunächst ein gelber, zum Theil öliger Niederschlag ab, welcher aber beim Stehen in der alkalischen Flüssigkeit nach und nach in eine dunkelblaue, in Alkali unlösliche Masse übergeht.

0,5866 Grm. des lufttrocknen Ammoniumjodids verloren bei 100° —110° 0,0318 Grm. Wasser oder 5,42 %.

1,0076 Grm. des gleichfalls lufttrocknen Salzes ergaben bei einer Jodbestimmung 0,7127 Grm. Jodsilber, einem Jodgehalte von 38,22 % entsprechend.

	Ber. f. $C_{12}H_{13}N \cdot CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,44 %	5,42 %
J	38,33 „	38,22 „

Um das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin auf sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen, wurden einige qualitative Versuche angestellt. Dabei zeigte sich, dass Kaliumbichromat und Schwefelsäure nur sehr schwer reagiren, während Chromsäure in Eisessiglösung sehr heftig, wahrscheinlich unter völliger Zerstörung der Base wirkt. Analog seinem Verhalten gegen andere Chinolinbasen war endlich zu erwarten, dass übermangansaures Kalium einen Pyridinabkömmling liefern werde. Dies scheint auch in der That der Fall zu sein. Behandelt man die Base auf dem Wasserbade so lange mit Permanganatlösung, als diese noch entfärbt wird, so erhält man eine Säure, welche, in neutraler Lösung mit Silbernitrat versetzt, einen weissen Niederschlag liefert, der in Ammoniak und Salpetersäure äusserst leicht löslich ist. Erhitzt man das trockne Salz, so bläht es sich sehr stark auf und entwickelt, besonders bei Gegenwart von Kalk, einen scharfen, pyridinartigen Geruch.

Auch über die Einwirkung von metallischem Natrium auf die Base wurde gelegentlich eine nicht weiter verfolgte Beobachtung gemacht. Bei einem Versuche, die schwer zu entwässernde Verbindung in ätherischer Lösung mit Natrium zu trocknen, überzogen sich die blanken Natriumstückchen sofort mit einer dunkelbraunrothen Schicht. Nach einigen Wochen war die ätherische Lösung zu einem braunschwarzen Brei geworden. Derselbe enthielt indess, wie sein Geruch bewies, noch viel von der unveränderten Base. Eine genauere

Digitized by Google

Untersuchung dieser Erscheinung steht noch aus. Indess dürfte das Natrium, wie bei Chinolinbasen häufig, polymerisirend gewirkt haben.

Diese Arbeit[1]) wurde bereits im Jahre 1885 im Leipziger Universitätslaboratorium unter Leitung des Hrn. Prof. E. v. Meyer ausgeführt. Indess sah ich mich veranlasst, ihre Publication bis jetzt zu verschieben. Inzwischen ist das $\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin auch von Combes[2]) und zwar aus p-Toluidin und Acetylaceton dargestellt und kurz beschrieben worden.

In demselben Jahre[3]) begann ich eine Arbeit über Condensationen der Isatinsäure mit Ketonen zu substituirten Chinolincarbonsäuren. Ich vermochte damals die diesbezüglichen Versuche nur bis zu einer gewissen Grenze zu führen, bin aber im Begriff, dieselben jetzt wieder aufzunehmen und hoffe, in Kürze ausführlichere Mittheilungen darüber machen zu können.

Elberfeld, im Juni 1888. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.

Ultramarinblau auf nassem Wege;

von

F. Knapp.

(Fortsetzung.)

Die in einer vorhergehenden Mittheilung[4]) — über das Blau nach Art des Ultramarin auf nassem Wege — erbrachten Thatsachen führen auf folgendes wesentliche Ergebniss:

Die Stoffe, mittelst derer sich dieses Blau durch Behandlung mit Natronschwefelleber, resp. einem Gemische von Natriumcarbonat und Schwefel, hervorbringen lässt, können ihrem quantitativen wie qualitativen Bestande nach in weitem

---

[1]) Vorläuf. Mittheil. Dies. Journ. [2] **32**, 240.

[2]) Compt. rend. **106**, 142—145.

[3]) Dies. Journ. [2] **33**, 100.

[4]) Dies. Journ. [2] **32**, 375.

Digitized by Google

Spielraum wechseln. Das Blau lässt sich hervorbingen mit natürlichem Thon, mit künstlich durch Fällung erzeugten Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde in anderen Verbindungsverhältnissen; es lässt sich ebenso hervorbringen mit den einzelnen Bestandtheilen des Thones, mit Kieselerde für sich, wie mit Thonerde für sich; es entwickelt sich, wenn man dem Thonerdesilicat das Borat substituirt; es gelingt endlich auch mit Körpern gänzlich verschiedener Natur, die mit den genannten in keinerlei Beziehung zu bringen sind, noch irgend welche Analogie zeigen, wie mit dem dreibasischen Calciumphosphat. Mit einem Worte, ein bestimmter chemischer Bestand, eine bestimmte chemische Constitution der verwendbaren Körper ist zum Zustandekommen jenes Blau in keiner Weise erforderlich; es genügt, wenn der zur Hervorbringung desselben dienende Stoff sich in einem gewissen Molekularzustand befindet, der die Zugänglichkeit für die in Wirkung tretenden Reagentien in seine Masse verbürgt. Dieser Zustand erfolgt bei dem natürlichen Thon durch Aufschliessung, und ist den übrigen Stoffen an und für sich eigen.

Im Gegensatze zu diesen mannichfaltigen Wechseln läuft durch alle Phasen der Bildung von jenem Blau als unerlässliche constante Bedingung die Gegenwart von Schwefelnatrium, der Schwefelleber, jenem aus Sulfat und höheren Schwefelungsstufen des Natriums bestehenden, durch Schmelzen erhaltenen Produkt aus Natriumcarbonat mit Schwefel, gleichviel ob dies von vornherein als fertige Schmelze zugesetzt wird, oder aus den beiden Ingredienzien erst im Verlauf des Versuches sich bildet.

Die Natrium-Schwefelleber.

Wie aus den bekannten Untersuchungen von Schöne, von Böttger u. a. hervorgeht, fällt der chemische Bestand der als Schwefelleber bezeichneten Präparate je nach dem bei der Darstellung eingeschlagenen Wege — ob auf nassem oder trocknem, ob im geschlossenen Tiegel oder in einem Kohlensäurestrom geschmolzen — sehr abweichend aus. Gegenüber der vorliegenden Frage über die Entstehung des

Digitized by Google

Ultramarinblau auf nassem Wege, beruht das vorwiegende Interesse nicht sowohl auf der chemischen Constitution, als vielmehr auf dem besonderen Verhalten der durch Schmelzen gewonnenen Schwefelleber in hoher Temperatur.

Schmilzt man nach der herkömmlichen Vorschrift in einem Porzellantiegel ein Gemenge von gleichen Theilen Natriumcarbonat mit Schwefel bei eben zureichender Temperatur — wozu ein gewöhnlicher Bunsenbrenner vollkommen genügt — so entweicht bekanntlich Kohlensäure mit viel überflüssigem Schwefel, bis nach einiger Zeit ruhiger Fluss eintritt. Giesst man nun aus, so erscheint die gebildete Schwefelleber als ein gleichmässiger, tief schwarzer, wie Pech spiegelnder Fluss, und man erhält nach dem Erstarren eine sehr hygroskopische, amorphe Schmelze von muschligem Bruch und einer braunen, deutlich ins Grüne stechenden Farbe.

Die bei eben zureichendem Hitzgrad nach dem völligen Abschluss der Entwicklung von Kohlensäure und Schwefeldampf verbleibende Schmelze ist kein endgültiges Produkt. Sie giebt, wenn man mit allmählich gesteigerter Temperatur zu einem bestimmten höheren Hitzgrade gelangt ist, nochmals und aufs Neue Schwefel ab; sie wird mit dem Weggang desselben merkbar strengflüssiger und beginnt zu stocken. Beim Schmelzen im Porzellantiegel liefert ein Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel gegen 70% seines Gewichtes Schwefelleber. Insofern dabei die Temperatur nicht gut zu leiten und der Zutritt der Luft zur Schmelze nicht oder nur unvollkommen behindert ist, fällt die Ausbeute an Schmelze sehr schwankend aus, und ist dieser Weg wenig geeignet für die quantitative Beurtheilung jenes Phänomens von einer secundären Abscheidung des Schwefels; dagegen geht dies ohne besondere Schwierigkeit in folgender Weise: Man mischt etwa 1,5 Grm chemisch reines, trocknes kohlensaures Natrium in einem Mörser mit dem gleichen Gewicht Schwefelblumen aufs Innigste und füllt das Gemenge in ein spannenlanges, 10—12 Mm. weites hartes Glasrohr. In dem Mörser von glasirtem Porzellan (oder Achat) bleibt kaum etwas haften; zur Vorsicht spült man einigemal mit ein wenig Schwefelblumen nach. Die

Digitized by Google

eingebrachte Mischung im Glasrohr befreit man nun im Wasserbade von den letzten Antheilen Feuchtigkeit, welche sonst bei der nachfolgenden Schmelzoperation leicht Störung verursachen. Diese letztere Operation geht am besten für die anfängliche Schmelzung bei niederer Temperatur mit dem Bunsenbrenner, den man unter dem die Mischung enthaltenden Theil des Glasrohrs bewegt, während man dieses fleissig um seine Axe dreht. Für die Schmelze bei hoher Temperatur dient dann der Münkebrenner oder die Gebläselampe. Die Tiefe des Rohrs als Schmelzgefäss bei lose aufgesetztem Stöpsel, sowie der reichlich sich entwickelnde Schwefeldampf — gleiche Theile der Gemengtheile entsprechen einem entschiedenen Ueberschuss von Schwefel — schützen vor etwaiger Oxydation der Schmelze; der abgehende Schwefel bildet ein starkes Sublimat im oberen Theil des Rohrs, während die Schmelze den Bodentheil ausfüllt. Durch aufsteigendes Erhitzen des Rohrs mit Vorsicht in der Richtung von unten nach oben gelangt man dahin, die gewonnene Schmelze scharf von dem Schwefel zu trennen und diesen in den obersten Theil des Rohrs zu treiben, soweit er nicht ganz entweicht. Vor der Gewichtsbestimmung des Schmelzrückstandes muss das Schwefelsublimat natürlich beseitigt werden: sei es, dass man den Theil des Rohrs, woran er sitzt, abschneidet, oder dass man ihn nach dem Erkalten der Schwefelleber leicht erhitzt bis zum Schmelzen des Schwefels und diesen mit einem mit Fliesspapier umwickelten Glasstabe aufnimmt. Worauf es wesentlich ankommt, namentlich im Anfang, ist langsames, stetiges, gleichförmiges Erhitzen ohne den zum Abschluss des ruhigen Flusses eben erforderlichen Hitzgrad viel zu übersteigen.

Nach diesem Verfahren wurden von 100 G.-Th. reinem trocknem Natriumcarbonat nach einander erhalten:

1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
170,3	166,4	167,5	168,6	166,8	167,9

G.-Th. Schmelzrückstand und zwar bei der zum völligen Abschluss der Reaction bis zum ruhigen Fluss hinreichenden Temperatur, welche noch unter der am Tage sichtbaren Rothgluth liegt — mit steigender Temperatur bleibt das

Digitized by Google

Gewicht eine Zeitlang constant, aber mit dem Eintritt der Rothgluth wird abermals Schwefel abgeschieden — in scharf abgegrenztem Vorgang und bleibt ein Rückstand zweiter Ordnung. Sein Gewicht betrug, wieder auf 100 G.-Th. Natriumcarbonat berechnet:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel.
151,4	150,8	151,1	150,6	148,7	151,2	150,6

Rückstand.[1])

Ein weiterer Abgang von Schwefel findet bei noch weiter gesteigerter Temperatur, selbst vor dem Gebläse, nicht mehr statt.

Die Menge des aus der fertig gebildeten Schwefelleber abgeschiedenen Schwefels beträgt sonach nur gegen 11%. Seine Bedeutung für das Auftreten des Blau auf nassem Wege — welche weiter unten näher zu begründen sein wird — liegt nicht in seiner Menge, wohl aber in dem Umstande, dass er bei einer hohen, weit über seinem Siedepunkt liegenden Temperatur auftritt. — Auch auf eine andere später nachzuweisende Thatsache mag an dieser Stelle vorläufig hingewiesen werden, — auf die Thatsache nämlich, dass die Kaliumschwefelleber kein der Natriumschwefelleber analoges Verhalten zeigt.

Bei dem Schmelzen von Natriumschwefelleber im Tiegel, wie dies zum Zwecke der Erzeugung von Ultramarinblau auf nassem Wege geschah, sind die beiden Stadien des Vorgangs natürlich nicht mit der sichtenden Sorgfalt auseinander

[1]) Der Betrag von 167,9 Schmelzrückstand entspricht auf 3 At. Carbonat 533.9 G.-Th. Von dem Carbonat geht nur die Kohlensäure weg und verbleibt der Bestand von 3 At. Natrium mit 3 At. Sauerstoff in der Schmelze; werden diese vom Gewicht der letzteren abgezogen, so verbleiben 533,9—186 = 347,9 G.-Th. für deren Gehalt an Schwefel. Dieser entspricht nun $\frac{347,9}{32} = 10.9$ oder 11 At., wovon 1 At. Schwefel mit 1 At. Natrium auf das Sauerstoffsalz und mithin 10 At. Schwefel und 2 At. Natrium auf das Sulfid kommen. Die Schmelze erster Instanz besteht daher aller Wahrscheinlichkeit nach aus 1 At. Natriumsulfit und 2 At. Fünffach-Schwefelnatrium. Das letztere würde dann in der Rothglühhitze, unter Abgabe von weiteren 2 At. Schwefel zu Vierfach-Schwefelnatrium. Der Schmelzrückstand müsste dann für den letzteren Fall 149,1 G.-Th. sein, während im Mittel 150,6 G.-Th. gefunden sind.

Digitized by Google

zuhalten, wie bei den quantitativen Bestimmungen. Das im Tiegel geschmolzene Produkt wird vielmehr, je nach dem Verlauf des Schmelzprocesses und der dabei herrschenden, sehr ungleichen Temperatur, mehr oder weniger die Verbindungen beider Stadien neben einander enthalten.

Für die vorliegende Frage von der Entstehung des Blau auf nassem Wege ist weiterhin das Verhalten der Natriumschwefelleber, wie sie zu den betreffenden früher mitgetheilten Versuchen gedient, bei Auflösung im Wasser von Interesse. Die concentrirte, gesättigte oder der Sättigung nahe Lösung erscheint frisch aufgeschüttelt allezeit im auffallenden Lichte dunkelgrün, etwas ins Braune gehend; die grüne Färbung rührt von einem in der Lösung schwebenden fein zertheilten Körper her, welcher im durchfallenden Licht tiefschwarz, in der rothen oder rothgelben Flüssigkeit grün erscheint. Er setzt sich in der concentrirten Lösung sehr schwer und unvollkommen, in verdünnterer Lösung dagegen vollständig als ein flockiger, wenig ins Gewicht fallender Niederschlag, von geringem Volum kaum mehr als hinreichend, den Gefässboden zu bedecken, von ebenfalls tiefschwarzer Farbe ab. In concentrirter Lösung hält sich der Niederschlag lange unverändert; nur bei mangelhaftem Verschluss und unvollständiger Füllung des Gefässes mischt sich ihm allenfalls etwas sich abscheidender Schwefel bei. Sucht man den schwarzen Niederschlag durch Decantiren unter wiederholtem Aufgiessen von Wasser von dem löslichen Theil der Schwefelleber zu trennen, so kommt man mit steigender Verdünnung, wenn die Waschwasser nur noch lichtgelb erscheinen, auf einen Punkt, wo sich der schwarze Niederschlag ziemlich rasch in einen graulichgelben umsetzt; dieser ist im Wesentlichen gewöhnlicher gelber Schwefel. Er hält sich also in verdünnten Lösungen nicht und ist durch blosse Decantation nicht in seinem ursprünglichen Zustande zu gewinnen. Bricht man dagegen mit der Decantation vor dem kritischen Grade der Verdünnung ab, lässt absitzen, giesst die letzte Lauge soweit thunlich ab und kocht den Rest mit dem Niederschlag mit Cyankalium, welches Schwefeleisen aufnimmt, so lässt sich der schwarze Niederschlag dann unzersetzt, sei es durch weiteres Decantiren oder Filtriren, abscheiden.

Digitized by Google

Der schwarze Niederschlag aus Schwefelleber.

Aller Schwefel, namentlich aber die Schwefelblumen, enthalten nachweisbare Mengen von Eisen; Chlorwasserstoffsäure entzieht ihm dasselbe, jedoch nur theilweise, nur soweit nämlich, als dasselbe zugänglich und nicht von den Schwefelpartikeln eingeschlossen ist. Je nachdem man nun vorher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hat oder nicht, geht das Eisen ganz oder theilweise mit in die Schwefelleber. Die Abscheidung eines schwarzen Niederschlags beim Auflösen derselben im Wasser hat insofern nichts Auffallendes. Ein erheblicher Antheil jenes Niederschlags widersteht aber selbst der wiederholten Behandlung mit Cyankalium. Dieser vom Schwefeleisen befreite Antheil, vorher so unbeständig und wandelbar, ist nun ein äusserst beständiger, in verdünnten Lösungen von Schwefelleber, in blossem Wasser, bei Abschluss oder Zutritt der Luft unwandelbarer Körper, der selbst starken zersetzenden Agentien widersteht. Er erscheint nach wie vor der Behandlung mit Cyankalium in der Flüssigkeit als schwarzer Schlamm; gewaschen und getrocknet als zartes schwarzes Pulver.[1]) In diesem Zustande unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen die für den Reflex des Lichtes passend gelagerten Theilchen einen lebhaften metallischen Glanz in einer hellen, dem Antimon ähnlichen Farbe. Nach langem Stehen unter Wasser nimmt der Körper eine etwas mehr körnige Beschaffenheit an; aber auch dann ist nichts von krystallinischer Textur wahrnehmbar.

Der schwarze Körper ist, abgesehen vom Wasser, weder in Alkohol, noch in Aether, noch in Schwefelkohlenstoff löslich; auch nicht in fetten Oelen, selbst bei 200°. — In einer flachen Schale erhitzt, wird er bei einer Temperatur noch unter der sichtbaren Glühhitze mit einem Mal schwebend

[1]) Das Vorhandensein dieses schwarzen Körpers in der Schwefelleber aus (der immer natronhaltigen) Pottasche ist offenbar der Schlüssel zu der von den Apothekern vielbeklagten, einigermassen räthselhaften Erscheinung des grauen, durch Säure nicht entfernbaren Stichs, den die sog. Schwefelmilch, aus jener bereitet, so hartnäckig annimmt. Vergl. F. J. Otto, Lehrb. der anorg. Chemie 2, 1, S. 628.

Digitized by Google

und beweglich wie eine Flüssigkeit, so etwa wie man dies beim Brennen des Gypses beobachtet, nur ohne aufzuwallen; das schwarze Pulver erhebt sich etwas über den Boden des Gefässes unter sehr bemerklicher Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Eintritt der sichtbaren Glühhitze fängt der Körper Feuer und verbrennt mit Lichterscheinung, wie schon oben bei der Darstellung erwähnt. In einem engen, unten zugeschmolzenen Glasrohr stundenlang der höchsten Temperatur auf dem Bunsenbrenner ausgesetzt, zeigt der schwarze Körper keinerlei Veränderung; höchstens sieht man oberhalb am kalt gebliebenen Theil des Glasrohrs einen schwachen Hauch von Schwefel (vom Schwefelnatrium der Lösung her) sich anlegen, als subtilen Fleck von der Grenze der Wägbarkeit. Auf dem Gebläse bis zum Zusammenlaufen des Glases in strenger Gelbgluth ist das Ergebniss in nichts verschieden; der schwarze Körper ist — gehemmten Luftzutritt vorausgesetzt — bei allen Temperaturen bis zur vollsten Glühhitze beständig und nicht zu verflüchtigen. Er kommt dabei, selbst vor dem Gebläse, nicht einmal zum Erweichen, noch viel weniger zum Schmelzen, er behält vielmehr seine lose Beschaffenheit vollkommen bei.

Aber nicht bloss physikalischen, sondern auch chemisch wirkenden Kräften gegenüber bietet er einen bemerkenswerthen Widerstand. In kochender Lauge von ätzenden Alkalien (Kali, Natron) wird er in keiner Weise angegriffen. Er löst sich weder in Schwefelsäure, noch in Chlorwasserstoff-, noch in Salpetersäure (in letzterer auch nicht durch Zusatz von Kaliumchlorat), noch in Königswasser. Hingegen schliesst er sich beim Schmelzen mit Kali, leicht und vollkommen beim Schmelzen mit Aetznatron und Salpeter auf; das Aufschliessungsprodukt, mit Wasser aufgenommen, wird von Chlorbaryum reichlich gefällt.

Der schwarze Schwefel.

Der schwarze Niederschlag ist das färbende Princip der Schwefelleber. Aus der Umwandlung desselben bei Gegenwart von Schwefeleisen in gelben Schwefel, aus der Thatsache, dass er beim Aufschliessen mit Salpeter und Aetz-

Digitized by Google

kali sich in Schwefelsäure umwandelt, sowie aus dem Umstande, dass er beim Erhitzen ohne Rückstand verbrennt, geht hervor, dass er Schwefel ist und zwar eine schwarze Modification des Schwefels. Sie ist dieselbe, die zuerst Magnus 1854 beobachtet hat.

Der schwarze Schwefel macht sich überhaupt jederzeit bemerklich, wenn gelber Schwefel eine Zeit lang gebrannt hat, er zeigt dann nach dem Erlöschen und Erkalten fast regelmässig einige wenige schwarze, anklebende Flocken, sparsamst vereinzelt. Natürlich, denn die Grundbedingung des Werdens, der Bildung des schwarzen Schwefels, kann in diesen Fällen nur ganz vorübergehend, ganz untergeordnet und nur gelegentlich obwalten. Diese Grundbedingung ist: plötzliche Einwirkung eines höheren Hitzgrades auf den gelben Schwefel, weit über seinen Siedepunkt. Lässt man auf einen vorher über der Lampe erhitzten Porzellandeckel ein Körnchen Schwefel fallen, so bleibt nach Verflüchtigung des Ueberschusses regelmässig ein schwarzer Fleck, meist ringförmig. Die Bildung des schwarzen Schwefels wird sehr erheblich gefördert durch die Gegenwart von Körpern, an denen er durch Adhäsion, durch Flächenanziehung haften kann. So genügt schon — wie Mitscherlich seiner Zeit nachgewiesen — Zusatz von 1—2 Hunderttausendstel Oel. in Aether gelöst, zum Schwefel, um die Ausbeute merklich, von 5 Tausendstel, um sie sehr erheblich zu vergrössern; lediglich durch die kaum wägbare Menge Kohle, die es hinterlässt. Das plötzliche Zusammentreffen mit heissen Flächen bleibt jedoch dabei immer noch das zumeist entscheidende Moment. Als man so geölten Schwefel bei einem vergleichenden Versuch auf einmal in den Tiegel eintrug, das anderemal in kleinen Antheilen nacheinander und in Pausen zur Vermeidung störender Abkühlung des geeigneten Hitzgrades, war die Ausbeute im zweiten Fall $2^1/_2$ Mal, selbst über 3 Mal grösser als im ersten; denn der Schwefel kam dann viel ausgiebiger mit den heissen Tiegelwänden in Berührung.

Neben Kohle sind ganz besonders noch Platin und Schwefelmetalle solche durch Flächenanziehung den schwarzen

Digitized by Google

Schwefel festhaltende Körper. In erster Linie das Schwefeleisen, welches ihn, man möchte fast sagen, förmlich gefangen nimmt. Das sogenannte Spencemetall, durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Schwefeleisen gewonnen, ist nichts weiter, als das Ergebniss einer solchen Gefangennahme, ein Gemisch von letzterem mit schwarzem, auch wohl noch unverflüchtigtem gelben Schwefel, ein Gemisch, dessen Schmelzpunkt unter 200° liegt. Entzieht man dem feingeriebenen Spencemetall das Schwefeleisen auf passende Weise (durch Behandeln mit Säure, Cyankalium), so bleibt ein schwarzer pulverförmiger Rückstand, welcher im Ansehen und Verhalten ganz mit dem schwarzen Schwefel zusammenfällt.

Bei der Bildung des schwarzen Schwefels nach den verschiedenen besprochenen Arten — aus Natrium-Schwefelleber, nach Magnus, im Spencemetall — tritt er jederzeit, im Gegensatz von flockigen, vielmehr in feinkörnig compakten Theilchen oder in Blättchen auf, völlig opak, daher die tiefschwarze Farbe im durchfallenden Lichte. Nur in unmessbar dünnen Schichten erscheint er transparent mit reicher blauer Farbe. Dieselbe reiche Farbe zeigt der schwarze Schwefel, wenn er Gelegenheit findet, sich in farblosen Mitteln zu lösen. Dieses optische Verhalten bekundet sich namentlich in folgenden Erscheinungen in einleuchtender Weise.

In überhitztem Rhodankalium wird Schwefel durch Dissociation frei und zwar bei der hohen Temperatur in der schwarzen Modification. Dieser geht sofort mit dem feurig-flüssigen Cyankalium in blaue Lösung.

Hierher gehört namentlich auch jene glänzende, bereits früher erwähnte, frappante Erscheinung mit der reichen blauen Färbung des Borax mit Schwefelnatrium: im Fluss des Borax, also in hoher Temperatur, wird durch die zugesetzte Borsäure Schwefel frei als schwarzer Schwefel, der dann in dem Borat ein höchst günstiges Menstruum findet, das ihn in voller Farbenentwicklung blau färbt.

Ein weiterer, sehr belehrender Fall, der einfachste einer ganz directen Blaufärbung mit gewöhnlichem Schwefel, ist der

Digitized by Google

folgende: man schmilzt in einem Tiegel verknistertes Chlornatrium zu klarem Fluss und setzt dann kleine Brocken Schwefel hinzu (soviel, dass das fliessende Salz nicht erstarrt); der einfallende Schwefel bildet sofort einen tiefschwarzen Tropfen, der sich unter lebhafter Bewegung bald in dem flüssigen Salz als schwarze Trübung vertheilt und darin bei fortgesetzter Erhitzung nach einiger Zeit verschwindet. Giesst man vor diesem Zeitpunkte aus, so erstarrt das Salz zu einem grauschwarzen Fluss; wartet man mit Ausgiessen, bis die vom vertheilten schwarzen Schwefel getrübte Schmelze sich eben geklärt hat, so erstarrt das Kochsalz zu einem schön hellblau gefärbten, durchsichtigen Kuchen. Hellblau, weil das schmelzende Salz den schwarzen Schwefel nicht in dem Masse zu lösen vermag, wie dies geschmolzener Borax und geschmolzenes Cyankalium vermag. — Chlorkalium verhält sich ebenso wie Chlornatrium; Natriumsulfat färbt sich auf dem gleichen Wege eher besser, aber es bildet sich dabei viel Schwefelnatrium.

Lässt man Stückchen gelben Schwefels in einem mässig glühenden Platintiegel fallen, so hat man im Augenblick alle Phasen der Umwandlung des Schwefels vor sich: wo das Stückchen auffällt, bildet es einen rasch schwindenden schwarzen Tropfen, der dort eine schwarze Kruste hinterlässt, während der aufsteigende braune Dampf des Schwefels sich an der heissen Tiegelwand als lebhaft blauer Fleck niederschlägt. Auf dem erhitzten Porzellandeckel entstehen nur schwarze, nie blaue Flecken, weil die Flächenanziehung des Porzellans eben zu gering ist, um, wie die viel mächtigere des Platins, schon den Schwefeldampf blau auf sich niederzuschlagen. In ähnlicher Weise färbt sich gefälltes Schwefelblei oder natürlicher Bleiglanz blau, meist sehr schön und lebhaft blau, wenn man diese (in einer Atmosphäre von Wasserstoff, um alle Oxydation auszuschliessen) erhitzt und Schwefelstückchen darauf fallen lässt. Auch beim Durchleiten von schwefliger Säure, von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorwasserstoff durch ein Rohr mit erhitztem Bleiglanz erscheint die blaue Farbe, doch weniger lebhaft. Es genügt dazu, namentlich mit Chlorwasserstoff, ein sehr

Digitized by Google

mässiger Hitzgrad, nicht sehr weit über den Siedepunkt des Wassers.[1])

Der schwarze Niederschlag, wie er beim Auflösen der Schwefelleber fällt, ist in Wirklichkeit nicht so vollständig schwarz, als er sich ausnimmt. Die feinsten Partikeln sind schon, wenn auch in sehr geringem Grade, an den Kanten z. B. durchscheinend und zwar mit blauer Farbe. In der Masse gelangt dieses nicht zur Geltung, weil jene Partikeln zwischen und auf den übrigen ruhen, welche bereits zuviel Körper haben und darum schwarz sind. Von diesen schwarzen Partikeln geht aber natürlich kein Licht aus, welches, durch die feinsten transparenten hindurchgehend, als Blau wahrgenommen werden könnte. Diese Lage der Dinge ändert sich aber sofort, sobald durch Einmischung von farblosen Stoffen lichtzurückwerfende Zwischenlagen geschaffen werden. In der That erhält man — als weiteren Beleg, dass der

---

[1]) In der Silberscheideanstalt zu Lautenthal im Harze fällt schon beim Eintritt in die Werkstätte das überall verbreitete, alle umherliegenden Hüttenprodukte, alle Gezähe und einige Kessel bedeckende volle Ultramarinblau auf. Die Farbe sitzt auf bleiischer Unterlage aber nur auf der äussersten Oberfläche als unmessbar dünne Schicht. Die Entstehung dieses Blau gehört einer bestimmten Periode der Silberscheidung an, der Periode nämlich, wo das (bereits vom Abstrich gereinigte) Werkblei bei einer weit über den Schmelzpunkt gehenden Temperatur mit dem erforderlichen Zusatz von Zink unter Umrühren versetzt wird. Nach eingetretener Ruhe entwickelt sich auf dem Metallspiegel ein Farbenspiel, welches (wie beim Anlassen des Stahles) durch Roth und Violett ins volle Blau geht. Die blaue Schicht hält sich dann dauernd. Es lassen sich dann von der Oberfläche des Bleibades leicht dünne Bleibleche abziehen, auf deren Oberfläche die Farbe sitzt. Sofort mit dem Abziehen entwickelt sich das Farbenspiel und das Blau auf dem entblössten Metallspiegel aufs Neue, was sich beliebig oft wiederholen lässt. In anderen gleichnamigen Silberscheidungen ist dieses so zu sagen zudringliche Blau der Werkbleie nicht oder kaum bekannt, so z. B. in den Emser Bleiwerken. Jene blauen Bleiblätter, zusammengeballt und mit Borax geschmolzen, färbten diesen schwarzgrau, an einigen Stellen lichtblau. In einem mit Wasserstoff erfüllten Rohr erhitzt, entwickelte sich nachweisbar Schwefelwasserstoff, während das Blei blank wurde. Der blaue Ueberzug, metallurgisch bisher nicht erklärt, könnte demnach möglicher Weise ebenfalls schwarzer Schwefel als dünner, transparenter Anlauf sein.

Digitized by Google

schwarze Niederschlag das färbende Princip der Natronschwefelleber ist — mehr oder weniger deutlich blaue, mehr oder weniger ins Grau gehende Massen beim Zusammenreiben mit Kiesel- oder Thonerdegallerte. Nimmt man den schwarzen Niederschlag, wie er aus der Lösung von Schwefelleber eben fällt, so erhält man mit der Gallerte ein Produkt in Grau, mit eben deutlich wahrnehmbarem blauem Stich; entfernt man zuvor das beigemengte Schwefeleisen mit Cyankalium, so giebt der Rest — also der schwarze Schwefel — nunmehr ein blaues Produkt mit grauem Stich. Das Grau ist die Wirkung der derberen und opaken, das Blau die Wirkung der feinen, transparenten Partikeln. Letztere sind unglücklicher Weise nur viel zu spärlich vorhanden. Unterstützt man das Auge durch Unterlegen eines gelben Papiers, Brettes etc., so tritt das Blau sehr stark hervor und wird selbst bei Proben bemerklich, die sonst kaum mehr als grau erscheinen. Wäre es möglich, den schwarzen Schwefel bis zu dem sehr weit gehenden Grade der für die Transparenz erforderlichen Feinheit aller Theilchen zu zerreiben — wozu er indessen keineswegs günstig geartet ist —, dann wären die grau färbenden Theile ganz und gar in feinste transparente verwandelt; man wäre im Stande einen Ultramarin *per Synthesin* im handgreiflichsten Sinn des Wortes herzustellen. Die durch Zusammenreiben des schwarzen Schwefels mit Gallerten, als welche sich auch das Produkt der Fällung von Wasserglas mit Alaun sehr eignet, erhalten sich, natürlich in hellerem Ton, nach dem Trocknen auf unbestimmte Zeit. Gemische der Gallerten mit Schwefeleisen sehen, besonders bei einem gewissen Mischungsverhältniss, ebenfalls blauschwarz aus, aber die Farbe verschwindet, zum Unterschied von der mit dem schwarzen Schwefel hergestellten, rasch im Trocknen.

Erklärung des Ultramarinblau auf nassem Wege.

Die Vorgänge der Entstehung des Blau nach Art des Ultramarin auf nassem Wege sind nach Obigem unschwer in ihrem Zusammenhang zu übersehen.

Was zunächst das Auftreten des schwarzen Schwefels

Digitized by Google

in der Schwefelleber anlangt, so bildet sich derselbe dadurch, dass beim Schmelzen der letzteren gewöhnlicher Schwefel beim Weggehen rasch mit sehr heissen Theilen des Tiegels, namentlich den Wänden, oder mit sehr heissen schon geschmolzenen Theilen des Inhaltes in Berührung kommt. Der weggehende gewöhnliche Schwefel kann zum Theil der als Ueberschuss vorhandene sein, ist aber ganz vorzugsweise jener aus dem Schwefelnatrium mit steigender Hitze frei werdende, weil dieser bei seinem Austritt eine der Bildung von schwarzem Schwefel schon naheliegende Temperatur bei seinem Austritt mitbringt. Bei den Bestimmungen der quantitativen Ausbeute an Schwefelleber, wie sie oben beschrieben worden, ist die Bildung von schwarzem Schwefel schon schwer und nur durch Arbeiten mit sehr kleinen Mengen und vorsichtigstem Erhitzen zu vermeiden. Das Gegentheil findet statt beim gewöhnlichen Schmelzen von Leber im Tiegel. Hier ist die Wand und die unmittelbar daranliegende Masse unausbleiblich viel heisser, als das Innere; Theile der Schmelze werden bereits fertig und hoch erhitzt sein, während andere erst zum Fluss kommen. Beim Umrühren kommen dann beide rasch miteinander in Berührung, und der entweichende Schwefel findet an vielen Stellen Gelegenheit, in schwarzen überzugehen. Seine Menge kann natürlich nur gering sein, wie es ja in der That der Fall, zunächst schon wegen der lediglich gelegentlichen Bildung, aber auch weil stets ein Theil an der Oberfläche der schmelzenden Leber immer wieder verbrennt. Der schwarze Schwefel findet andrerseits in dem feurigflüssigen Schwefelnatrium ein gutes Lösungsmittel, welches ihn sofort aufnimmt. In der erstarrten Leber giebt der grüne Stich deutliche Kunde seines Daseins. Beim Lösen der Leber im Wasser fällt ein Theil heraus — bei zwei Versuchen nur 0,6, resp. 2,2 pro mille — während ein anderer, wohl nicht viel grösserer, gelöst bleibt, auch in der Kälte. Kommt diese Lösung, die eine schwache Färbeflotte vorstellt, mit Substraten in Berührung, so setzt sie schwarzen Schwefel, unter Entwicklung blauer Farbe, als dünnen Anflug auf die Oberflächen derselben ab; beim Calciumphosphat ohne weiteres, bei den übrigen Kiesel- und

Digitized by Google

Thonerdegallerten und aufgeschlossenem Kaolin erst nachdem sie vorher mit Schwefelnatrium erhitzt worden. Diese letzten Körper üben an sich nämlich keine hinreichende Flächenanziehung aus, und gewinnen eine solche erst durch das aufgenommene Schwefelmetall; denn Schwefelmetalle zeichnen sich ganz besonders aus durch physikalische Affinität zum schwarzen Schwefel. Diese Wirkung des Schwefelmetalls zeigt auch folgende Erscheinung recht deutlich: Erhitzt man in einem Rohr getrocknete Kieselgallerte etc. zur Rothgluth und lässt kleine Stückchen Schwefel darauf fallen, so bleibt dieselbe ungefärbt, es fehlt die hinreichende Flächenanziehung. ihn festzuhalten. Hat man dagegen die Probe vorher mit etwas Schwefelnatrium befeuchtet und getrocknet, so erhält man ebenso entschieden Blau, wenn auch nur sehr hellblau.

Schwarzer Schwefel von Magnus.

Es folgen hier noch zum Schluss die speciellen Nachweise der Uebereinstimmung im Verhalten des schwarzen Körpers aus der Natriumschwefelleber mit dem schwarzen Schwefel von Magnus.

Derselbe erhielt ihn durch wiederholtes Erhitzen des gelben Schwefels auf 300° und jedesmaliges rasches Abkühlen, ein Verfahren für die Darstellung so unvortheilhaft als irgend möglich. Es bildet sich dabei nur ebensoviel als nöthig. um sein Vorhandensein zu erkennen und dieses derart mit andern Schwefelmodificationen und mit diesen so innig vermengt, dass eine Reinscheidung kaum oder nicht mehr gelingt. Viel ergiebiger schon ist der Weg, den vorher mit etwas Oel (etwa 1,5 p. m.) abgeriebenen Schwefel in einen erhitzten Tiegel portionenweise einzutragen.[1]) Aber auch dieser Weg liefert nicht mehr als etwa 1% Ausbeute, noch dazu vielleicht mit der vom Oel hinterbliebenen Kohle behaftet.

Auf diese Art dargestellter schwarzer Schwefel zeigt in seinem Verhalten keinen Unterschied, ob mit oder ohne Oel präparirt; ein etwaiger Gehalt an beigemengter Kohle aus dem Oel, der nur sehr gering sein kann, macht sich nicht besonders bemerklich. Sein Verhalten stimmt ganz in allen

[1]) Bekanntlich verdankt man diese Anwendung des Oels einer Beobachtung von Mitscherlich.

Digitized by Google

Stücken mit dem Verhalten des aus Schwefelleber gewonnenen schwarzen Körpers überein:

Beim Erhitzen des Schwefels nach Magnus geht gewöhnlich anfangs noch etwas von der Präparation anhängender gelber Schwefel unter Erweichen des Ganzen und Aufblähen fort. Mit steigender Temperatur giebt er schweflige Säure ab und wird — wenn vorher gepulvert — schwebend im Gefäss, wie Gyps beim Brennen. In der Glühhitze verglimmt er bei freiem Zutritt der Luft, ist aber im engen, unten geschlossenen Rohr beständig.

Er wird nicht angegriffen noch gelöst von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Salpetersäure unter Eintragen von Kaliumchlorat; er widersteht dem Königswasser. In kochender Aetznatron- oder Kalilauge, selbst concentrirter, wird er nicht verändert, aber von schmelzendem Aetznatron (Kali) aufgeschlossen.

Er ist unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff; ebenso in fettem erhitztem Oel.

Zusammengerieben mit Gallerte von Kieselerde oder Thonerde, namentlich von etwas steifer Consistenz, giebt er dieselben graublau gefärbten Gemenge, wie der schwarze Körper aus Schwefelleber; ja sie fallen noch kräftiger im blauen Ton aus, insofern der Magnus'sche schwarze Schwefel immer freier ist von Schwefeleisen, als der aus Schwefelleber.

Die Ungunst des Zufalls wollte, dass man dem schwarzen Schwefel zuerst auf den allerschlechtesten Wegen der Darstellung nahe kam; aber bessere sind zur Zeit nicht gegeben. Eingehende Kenntniss der Natur, der weiteren unterscheidenden und bestimmenden chemischen und physikalischen Eigenschaften, ist erst von der Auffindung einer für Menge und Reinheit des Präparates einigermassen befriedigender Methode zu erwarten.

Kalischwefelleber und deren Verhalten in Bezug auf Ultramarinblau.

Die Fabrikation von Ultramarin auf feurigem Wege im Fabrikbetrieb bedient sich bekanntermassen des kohlensauren Natriums als alkalischen Zusatzes zum Thon und Schwefel. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Kalisalz kein Ultramarinblau giebt und das Natriumcarbonat keineswegs zu

Digitized by Google

ersetzen vermag. Ganz das Gleiche gilt für das Blau auf nassem Wege. In der That besteht keine Analogie zwischen beiden Alkalien im Punkte der hier in Betracht kommenden Schwefelalkalimetalle.

Der Schwefelleber, aus kohlensaurem Kalium mit Ueberschuss von Schwefel geschmolzen, fehlt der grüne Stich der Natriumschwefelleber; sie ist im Gegentheil rein rothbraun. Beim Auflösen im Wasser setzt sie keinen schwarzen Bodensatz ab, und erscheint wegen Fehlen desselben niemals grün, sondern einfach rothbraun. Beim Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit gleichen Theilen Schwefel unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie bei der Natriumleber beschrieben, blieb nach Weggang des überschüssigen Schwefels in mehreren Versuchen, auf 100 Thle. Carbonat berechnet:

1.	2.	3.
159,2	160,1	159,8

Gew.-Thle. Leber.[1]) Dieses Gewicht bleibt bei weiterer Steigerung der Temperatur bis über die Rothgluth stabil; eine nachträgliche Zersetzung und Abgabe von Schwefel, wie bei der Natriumschwefelleber, findet nicht statt. Beim Schmelzen der Leber aus Kaliumcarbonat sieht man die Oberfläche sich alsbald mit einer dünnen, matten, krustenartigen Schichte bedecken, die beim Umrühren zerreisst und den darunter befindlichen glänzend schwarzen Fluss durchblicken lässt. Der mattschwarze Ueberzug verschwindet nach Kurzem. Wie man sieht, sind diese Erscheinung lediglich die Symptome ein und desselben zu Grunde liegenden Verhaltens: nämlich von der Unlöslichkeit des schwarzen Schwefels in schmelzender Kalischwefelleber. In Folge dieser Unlöslichkeit wird dieser in der Schmelze an die Oberfläche getrieben, verliert im Austritt aus der Masse seinen Schutz gegen die berührende Luft, der ihm durch Auflösung im Innern der Schmelze zu Theil würde, und verbrennt. Beim Lösen im Wasser findet sich kein schwarzer Schwefel mehr vor. Das färbende Princip ist bei Kaliumschwefelleber a limine ausgeschlossen.

Braunschweig, Juni 1888.

[1]) Nach der gewöhnlichen Annahme bildet sich bei dieser Kaliumsulfat (1 At.) und Fünffach-Schwefelnatrium (3 At.); darnach müssten 100 Thle. Carbonat liefern 160,9 Gew.-Th. Schmelze, was mit obigen Werthen nahe übereinstimmt.

Digitized by Google

Ueber Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen [1]);

von

E. Drechsel.

Vor etwa vier Jahren habe ich in einer Abhandlung über „Elektrolysen und Elektrosynthesen“ [2]) mitgetheilt, dass bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Phenol, schwefelsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia mit Wechselströmen ausser der erwarteten Phenolätherschwefelsäure auch eine Anzahl anderer Produkte entsteht, von denen ich diejenigen, welche nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Phenols in der wässrigen Lösung zurückgeblieben waren, ebenfalls untersucht hatte. Schon damals war es mir aber aufgefallen, dass das abdestillirte Phenol einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besass, welcher auf die Anwesenheit eines anderen Körpers hinzudeuten schien; ich habe deshalb später dieses Phenol näher untersucht und will die gewonnenen Resultate im Folgenden kurz mittheilen.

Das erwähnte Destillationsprodukt war eine wässrige Flüssigkeit, in welcher ölige, etwas röthlich gefärbte Tropfen herumschwammen; durch Zusatz von Natronlauge wurden dieselben grossentheils, aber nicht völlig in Lösung gebracht, worauf der eigenthümliche aromatische Geruch stärker hervortrat. Nun wurde das Ganze mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und fractionirt. Bis 100° ging hauptsächlich Aether über, von 100°—174° nur wenig, von 174°—180° die grösste Menge (II), von 180°—190° der Rest (III), im Kölbchen blieben nur ein paar braune Tropfen. II und III besassen einen etwas unangenehmen Geruch, der aber auf

[1]) Aus den Berichten der K. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. (Sitzung vom 14. Mai 1888) vom Verf. mitgetheilt. D. Red.

[2]) Dies. Journ. [2] **29**, 229.

Digitized by Google

Zusatz von etwas Natronlauge verschwand und einem angenehmen, pfeffermünzähnlichen Platz machte; beide Fractionen schienen noch etwas Phenol zu enthalten, wenigstens färbte sich ihre wässrige Lösung mit Eisenchlorid schwach violett. Beide wurden daher vereinigt, in einem Scheidetrichter in wenig conc. Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Wasser theilweise wieder als Oel abgeschieden; die von diesem getrennte wässrige Flüssigkeit wurde (unter Zusatz eines Stückchens Zink um das Stossen zu vermeiden) abdestillirt bis keine Oeltropfen mehr übergingen, dann wurde das Destillat zu dem durch Wasser abgeschiedenen Oel gegeben und im Scheidetrichter unter Zusatz von etwas Aether, welcher die Klärung wesentlich förderte, absitzen gelassen. Die ätherische Lösung wurde sodann durch Chlorcalcium entwässert und destillirt; nachdem der Aether entwichen, ging die übrige Flüssigkeit zwischen 153° und 178° über. Die wässrige Lösung derselben gab mit Millon's Reagens schöne Roth-Purpurfärbung, mit Bromwasser einen Niederschlag, aber mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch fractionirte Destillation konnte die geringe Menge Flüssigkeit, welche nach den angeführten Reactionen noch etwas Phenol zu enthalten schien, nicht zerlegt werden; eine Analyse derselben, welche Hr. Dr. L. Reese auszuführen die Güte hatte, ergab folgende Werthe:

0,3210 Grm. Substanz lieferten 0,8421 Grm. CO_2 = 71,54% C, und 0,3063 Grm. H_2O = 10,60% H.

Für einen Körper $C_6H_{10}O$ berechnet sich der Gehalt an Kohlenstoff zu 73,5%, an Wasserstoff zu 10,2% — Werthe, denen sich die durch die Analyse gefundenen so weit nähern, dass die Annahme, ein Körper $C_6H_{10}O$ sei der Hauptbestandtheil der vorliegenden Flüssigkeit, viel Wahrscheinlichkeit hat. Beiläufig möge noch erwähnt werden, dass ein Wassergehalt von 2% den Kohlenstoffgehalt auf 72% herabdrücken, den Wasserstoffgehalt aber nicht verändern würde, wonach die Anwesenheit einer kleinen Menge einer wasserstoffreicheren Verbindung, vielleicht $C_6H_{12}O$, vorauszusetzen ist.

Um eine etwas grössere Menge Substanz zur Verfügung zu bekommen, habe ich im vergangenen Herbst eine

Digitized by Google

neue Menge Phenol bei Gegenwart von schwefelsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia in wässriger Lösung der Elektrolyse mit Wechselströmen unterworfen und habe aus der resultirenden Lösung ebenfalls eine kleine Menge der aromatisch riechenden Flüssigkeit in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, abscheiden können, allein auch jetzt führte die fractionirte Destillation zu keinem Resultate, insofern als die Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt zeigte und stets die oben angeführten, die Anwesenheit von Phenol andeutenden Reactionen gab. Da auch einige andere Trennungsversuche vergeblich waren, und ich vermuthete, dass hier ein ketonähnlicher Körper $C_6H_{10}O$ vorliegen müsse, so versuchte ich die Einwirkung von Phenylhydrazin, um vielleicht auf diese Weise zu einer krystallirenden Verbindung zu gelangen. Ich versetzte daher das Oel mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin, wobei Trübung und Erwärmung eintrat, und erhitzte einige Zeit im siedenden Wasserbade; dann fügte ich Eisessig hinzu und fällte die Lösung durch Eiswasser, wodurch ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper ausgeschieden wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Abpressen zwischen Papier brachte ich denselben über Schwefelsäure unter verminderten Druck; leider zeigte sich aber der Körper sehr leicht zersetzlich, so dass er bald eine braune Färbung an der Oberfläche annahm. Deshalb unterwarf ich ihn nun, in der Hoffnung das ursprüngliche Oel wieder zu erhalten, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure der Destillation, allein mit den Wasserdämpfen gingen anfangs nur ein paar Tropfen eines nach Pfeffermünze riechenden Oeles über, später geringe Mengen blättriger Krystalle nebst einer gelb gefärbten, schön grün fluorescirenden wässrigen Lösung. Die Hauptmenge der Substanz schwamm in grossen schwarzen Tropfen in der verdünnten Säure im Destillirkolben umher, und erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Zunächst versuchte ich dieselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen; sie schoss beim Erkalten der heissen Lösung in kleinen rhombischen Täfelchen an, welche indessen sich im Lichte an der Oberfläche noch schwach bräunten. Bei der Analyse

Digitized by Google

der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt Hr. Dr. Reese folgende Werthe (I):

1. 0,2471 Grm. Substanz gaben 0,7680 Grm. CO_2 = 84,77% C und 0,1695 Grm. H_2O = 7,62% H.

2. 0,2323 Grm. Substanz gaben 15,3 Ccm. N bei 756,4 Mm. Druck und 5,5° = 8,00% N.

Da die Bräunung der Substanz im Lichte und an der Luft darauf hinzudeuten schien, dass dieselbe noch nicht ganz rein sei, so dampfte ich die alkoholischen Mutterlaugen ein und reinigte die Substanz durch mehrmalige Sublimation im luftverdünnten Raume bei 140°—150°, nachdem ich mich durch besondere Versuche überzeugt hatte, dass das Sublimat aus Alkohol in genau denselben Formen unter dem Mikroskope auskrystallisirte, wie die nicht sublimirte Substanz. Die ursprünglich beabsichtigte Destillation mit Wasserdämpfen erwies sich als unthunlich, da die Substanz mit diesen zu wenig flüchtig war; das übergegangene Wasser hatte gelbe Farbe und schön grüne Fluorescenz. Zur Sublimation im luftverdünnten Raume diente mir mit bestem Erfolge ein kleines Fractionirkölbchen, an dessen Ableitungsröhre ein Glashahn angeschmolzen war; in das weite Rohr war mittelst eines Korkes ein nicht zu dünnwandiges Substanzröhrchen eingesetzt, welches bis in die Mitte der Kugel reichte und beständig von einem kalten Wasserstrom durchflossen wurde. Nachdem die Substanz in die Kugel gebracht war, wurde dieses Kühlrohr eingesetzt, die Luft mit einer Strahlpumpe ausgepumpt, der Hahn geschlossen und nun die Kugel in ein Paraffinbad versenkt, welches auf 140°—150° erhitzt wurde; im Laufe einiger Stunden setzte sich dann das Sublimat als eine dicke, schön krystallinische Schicht an das Kühlrohr an, und konnte nach dem Erkalten mit diesem herausgenommen werden. Das Sublimat bestand aus weissen Blättern, denen kleine gelbliche Oeltröpfchen aufsassen; die Menge der letzteren schien zu wachsen, als die Luft nicht möglichst vollständig ausgepumpt worden war, auch machte sich dann beim Oeffnen des Apparates ein deutlicher indolartiger Geruch bemerklich. Zur völligen Reinigung wurde das Sublimat aus heissem ca. 50 procent. Alkohol

Digitized by Google

umkrystallisirt, abgesaugt und mit ca. 30procent. Alkohol. gewaschen, bis es rein weiss erschien. Jetzt bildete es prächtige Blättchen, die in heissem Wasser nur äusserst wenig, in Alkohol leicht löslich waren und bei 108° schmolzen; bei der Analyse derselben erhielt Hr. Dr. Siegfried folgende Zahlen (II):

1. 0,1582 Grm. Substanz lieferten 0,4895 Grm. CO_2 = 84,38% C, und 0,1086 Grm. H_2O = 7,68% H.
2. 0,2370 Grm. Substanz lieferten 18,3 Ccm. N bei 746 Mm. Druck und 16° = 8,82% N.

Die Werthe führen ebenso wie die oben mitgetheilten zu der Formel: $C_{12}H_{13}N$, für welche sich berechnen:

		Berechnet:	I.	II.
C_{12}	144	84,21	84,77	84,38
H_{13}	13	7,60	7,62	7,63
N	14	8,19	8,00	8,82
	171	100,00	100,39	100,83

In Analyse II stimmen, wie man sieht, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sehr gut mit den berechneten Werthen überein; die offenbar mit einem Fehler behaftete Stickstoffzahl habe ich nur angeführt um zu zeigen, dass die Substanz sauerstofffrei ist. Erwähnen will ich noch, dass die zur Analyse I dienende, nicht sublimirte Substanz in conc. Schwefelsäure gelöst mit etwas Salpetersäure versetzt eine schön dunkelgrüne Färbung annahm, welche beim Stehen allmählich in Gelb überging; die möglichst reine Substanz gab jedoch diese Reaction nur äusserst schwach, so dass sie vermuthlich nur einer Spur eines verunreinigenden Körpers zuzuschreiben ist.

Die Verbindung $C_{12}H_{13}N$ hat, wie man sieht, dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrocarbazol von Gräbe und Glaser, doch scheint sie mit diesem nur isomer zu sein. da dessen Schmelzpunkt bei 120° liegt. Gegen die Identität mit Hydrocarbazol spricht auch die Bildungsweise der Substanz, wenigstens wenn das Hydrocarbazol als ein Derivat des Diphenyls anzusehen ist.

Wenn es nun auch nicht gelungen ist, die Verbindung $C_6H_{10}O$, deren Vorhandensein in dem untersuchten Phenol

Digitized by Google

vermuthet wurde, selbst in reinem Zustande abzuscheiden, so wird doch deren Anwesenheit durch die Bildung des Körpers $C_{12}H_{13}N$ bewiesen. Denn in Folge ihres unzweifelhaft ketonartigen Charakters reagirte die Verbindung $C_6H_{10}O$ mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O + C_6H_5 . N_2H_3 = C_{12}H_{16}N_2 + H_2O,$$

und das Hydrazid $C_{12}H_{16}N_2$ gab bei der Behandlung mit Säure einfach Ammoniak ab:

$$C_{12}H_{16}N_2 = C_{12}H_{13}N + NH_3.$$

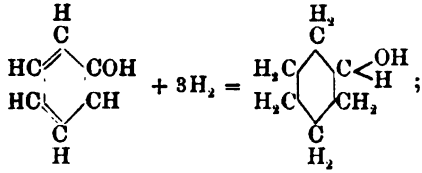
Auf diese Weise erklärt sich die Entstehung des Körpers $C_{12}H_{13}N$ sehr einfach und ungezwungen, denn die vorausgesetzten Reactionen sind auch in anderen ähnlichen Fällen nachgewiesen worden. Die Verbindung $C_6H_{10}O$ ist mit Mesityloxyd isomer; ich schlage für dieselbe den Namen *Hydrophenoketon* vor, und für die Verbindung $C_{12}H_{13}N$ den Namen *Hydrophenanilid.*

Die Bildung des Hydrophenoketons bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen ermöglicht nun auch die Erklärung der Entstehung der fetten Säuren aus dem Phenol bei demselben Processe. Wie ich in der angeführten Abhandlung gezeigt habe, bilden dieselben eine Reihe mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte, so dass ich schon damals vermuthete, sie möchten sämmtlich von Säuren mit C_6 (Capronsäure und Adipinsäure), welche unmittelbar aus dem Phenol hervorgingen, abstammen. Die Vermuthung fand eine kräftige Stütze in den Resultaten, welche mir später die Untersuchung der Elektrolyse der Capronsäure mit Wechselströmen[1]) gab, allein die Entstehung der Capronsäure selbst aus dem Phenol blieb noch unaufgeklärt, insofern als die Bildung eines Zwischenproduktes sehr wahrscheinlich, aber noch nicht nachgewiesen war. Jetzt ist diese Lücke ausgefüllt, denn das Hydrophenoketon ist ohne Zweifel dieses gesuchte Zwischenprodukt. Dasselbe entsteht aus dem Phenol auf ähnliche Weise, wie das Hexachlorbenzol

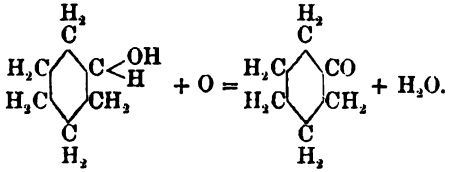
[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 135.

Digitized by Google

aus Benzol, indem durch Anlagerung von Wasse doppelten Bindungen gelöst werden:



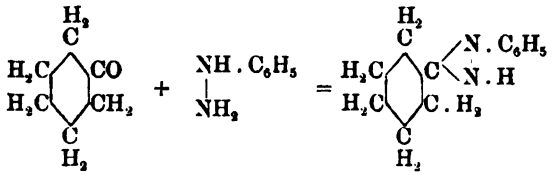
das Isocarbinol $C_6H_{12}O$ wird aber sogleich durch in das Keton verwandelt:



Hexahydrophenol Hydrophenoketon.

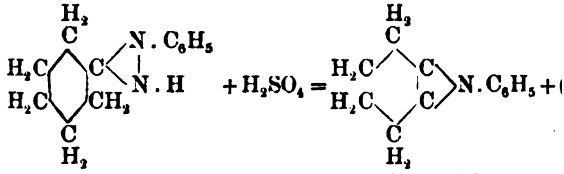
Die Ueberführung dieses letzteren in Hydro ergiebt sich dannn leicht aus folgenden Gleichung

I.



Hydrophenoketon Phenylhydrazin.

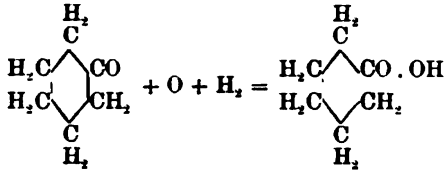
II.



Hydrophenanilid.

Die Entstehung der Capronsäure aus dem Hy keton ist leicht verständlich, denn es bedarf z Zwecke nur einer Zuführung von $O + H_2$, woc Ring gesprengt wird:

Digitized by Google



Hydrophenoketon Normalcapronsäure.

Zu den wenigen bekannten Beispielen von Umwandlung einer aromatischen Verbindung in eine fette haben die vorliegenden Untersuchungen ein neues hinzugefügt; in der Elektrolyse mit Wechselströmen haben wir ein Mittel gefunden, um das Phenol in Säuren der Ameisen- und der Oxalsäurereihe überzuführen. Wie ein Blick auf die oben entwickelten Formeln und Gleichungen lehrt, wird dieses Resultat durch Zusammenwirken von Oxydations- und Reductionsprocessen, resp. Anlagerung und Wegnahme von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen erreicht, und die lange Reihe von Produkten, welche bei dieser Art der Elektrolyse aus dem Phenol entstehen, lässt deutlich erkennen, dass in der geeigneten Verbindung von Oxydation und Reduction ein Weg gegeben ist, welcher, vom Phenol ausgehend, zu immer einfacheren, d. h. kohlenstoffärmeren Verbindungen führt und bei Kohlensäure und Wasser endet. Schon früher habe ich darauf hingewiesen[1]), dass die Verbrennung der Nahrungs- und Gewebsbestandtheile im Thierkörper jedenfalls auf demselben Wege erfolgt, denn einestheils sind intermediäre Stoffwechselprodukte bekannt, welche zu Nahrungsstoffen in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Glieder der in diesen Versuchen erhaltenen Reihen fetter Säuren unter einander (man vergleiche z. B. Dextrose $C_6H_{12}O_6$ und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$ mit Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, oder Buttersäure $C_4H_8O_2$ und Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$), und anderntheils wird auf diese Weise die Verbrennung complicirterer Moleküle zu Kohlensäure und Wasser so einfach und ruhig wie nur irgend möglich bewirkt. Wasserstoff und Kohlenstoff werden ein Atom nach dem andern herausgenommen, ohne dass ein plötzlicher totaler Zerfall

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 150.

einträte; ein Molekül Buttersäure z. B. wird nicht durch gleichzeitige Aufnahme von 10 Atomen Sauerstoff plötzlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, sondern dasselbe geht nach einander in Oxybuttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Malonsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure unter stetiger Abspaltung von Wasser und Kohlensäure über.

Aus den Versuchen mit Phenol lässt sich ferner entnehmen, dass dasselbe im Organismus behufs vollständiger Verbrennung erst in Körper der fetten Reihe übergeführt werden muss: kann der sogenannte Benzolring nicht gesprengt werden, so tritt die aromatische Verbindung als solche, resp. mit einer anderen gepaart, im Harn aus — findet aber die Sprengung statt, so fallen die gebildeten Fettkörper der vollständigen Verbrennung anheim wie sonst. Merkwürdig erscheint in dieser Beziehung auch die bekannte Thatsache, dass in manchen Fällen der aromatische Paarling den mit ihm verbundenen Fettkörper vor weiterer Zerstörung schützen kann, wie z. B. die Benzoësäure das Glykokoll. Wenngleich nun der angegebene Weg zur Verbrennung theoretisch auf alle organischen Substanzen anwendbar erscheint, so deuten doch gewisse Thatsachen darauf hin, dass dies für den thierischen Organismus nicht ohne Weiteres gilt, dass vielmehr in diesem behufs der Verbrennung verschiedener Substanzen verschiedene Bedingungen erfüllt sein müssen. Das bekannteste Beispiel für die Richtigkeit dieser Behauptung bietet der Diabetes; der Organismus des Kranken vermag noch sehr wohl Eiweiss, Fett, organische Säuren, Benzol zu oxydiren, nicht aber, oder wenigstens nicht in genügendem Maasse Zucker. Nencki und Sieber[1]) suchen den Grund dieser Erscheinung in dem Umstande, dass der Zucker, um verbrannt werden zu können, im Organismus erst in Säuren übergeführt werden müsse und dass die Fähigkeit hierzu dem Diabetiker abgehe; allein abgesehen davon, dass dieser oft auch Säuren (β-Oxybuttersäure) nicht mehr zu verbrennen vermag, sagt auch diese Annahme nichts Anderes aus, als dass behufs vollständiger Verbrennung

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 1.

Digitized by Google

schiedene Bedingungen erfüllt sein müssen. Man kann deshalb aber auch nicht eine allgemeine Methode aufstellen, um das Oxydationsvermögen des Organismus überhaupt zu messen; Nencki und Sieber[1]) schlagen zu diesem Zwecke die Eingabe von Benzol und Bestimmung des im Harne ausgeschiedenen Phenols vor, allein ein derartiger Versuch kann über nichts weiter Aufschluss geben, als über die Fähigkeit des Organismus, *Benzol* zu oxydiren.

Schliesslich will ich noch auf zwei Punkte hinweisen, welche geeignet sind, die Aehnlichkeit der Processe in meinen Versuchen mit denen im Organismus noch deutlicher zu zeigen. Erstens hat sich bei allen Versuchen über Synthesen durch überlebende Organe (Schmiedeberg und Bunge; Kochs) als nothwendig herausgestellt, arterielles Blut zur Durchleitung zu benutzen, woraus man schliessen darf, dass ein Oxydationsprocess für das Zustandekommen der Synthese nothwendig ist; in voller Uebereinstimmung steht damit meine Synthese der Phenolätherschwefelsäure, denn auch für diese ist eine Oxydation mit nachfolgender Reduction erforderlich:

I. $C_6H_5.OH + HO.SO_2.OH + O = C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2O$,

II. $C_6H_5.O.O.SO_2.OH + H_2 = C_6H_5.O.SO_2.OH + H_2O$,

wobei die Vereinigung des Phenols mit der Schwefelsäure das Werk des Sauerstoffs ist. Zweitens wird im Organismus aus Phenol zwar Brenzcatechin und Hydrochinon durch Oxydation gebildet, nicht aber Resorcin, und dem entspricht vollständig das Resultat meiner Versuche: Brenzcatechin und Hydrochinon konnten in der elektrolysirten Phenollösung leicht nachgewiesen werden, Resorcin dagegen nicht, trotz besonders darauf gerichteter Bemühungen. Dass eine so weit gehende Aehnlichkeit zwischen dem Versuche und den Vorgängen im lebenden Organismus lediglich auf Zufall beruhe, ist nicht wahrscheinlich, wohl aber die Annahme, dass in der That ersterer das treue Abbild der letzteren darstellt.

Leipzig, im Mai 1888.

---

[1]) Pflüger's Archiv **31**, 319.

Digitized by Google

Zur Elektrolyse mit Wechselströmen;

von

E. Drechsel.

In Nr. 25[1]) der Comptes rendus der Pariser Akademie der Wissenschaften findet sich ein Aufsatz der Herren Manoeuvrier und Chappuis „sur l'électrolyse par les courants alternatifs des machines dynamo-électriques", in welchem eine Anzahl Thatsachen als neu mitgetheilt werden, welche schon einige Jahre vorher von mir[2]), und zum Theil noch früher (1837) von De la Rive beschrieben worden sind. Von diesem Umstande habe ich am 28. Juni durch einen eingeschriebenen, des besseren Verständnisses wegen französisch abgefassten Brief den secrétaire perpétuel der Akademie, Herrn L. Pasteur, in Kenntniss gesetzt, ich habe diesen Herrn auch ersucht, meinen Brief in der Akademie zu verlesen und in den Comptes rendus zu veröffentlichen. Herr Pasteur hat es indessen bis heute (20. Juli), obwohl seitdem zwei Hefte der Comptes rendus erschienen sind, nicht für nöthig erachtet, mein Verlangen zu erfüllen, und die Herren Manoeuvrier und Chappuis haben zwar anscheinend von meinem Briefe Kenntniss genommen (sie citiren wenigstens in ihrer 2. Abhandlung vom 2. Juli die von mir Hrn. Pasteur bezeichnete Arbeit von De la Rive), allein auch sie erwähnen in ihrer 2. und 3. (9. Juli) Abhandlung nur die Arbeiten von De la Rive und von Bertin, die meinigen aber nicht. Hiernach gewinnt es den Anschein, als ob man in Frankreich meine Untersuchungen über Elektrolyse mit Wechselströmen mit Stillschweigen zu übergehen beabsichtigte. Da ich indessen sowohl für mich, als auch für meinen Schüler B. Gerdes grossen Werth auf dieselben lege, so weise ich an dieser Stelle ausdrücklich darauf hin, dass fast alle von den Herren Manoeuvrier und Chappuis

[1]) Vom 18. Juni d. J.

[2]) Dies. Journ. [2] 29, 229, 1884.

Digitized by Google

worden sind. Ich habe übrigens, um den genannten beiden Herren ihre weiteren Untersuchungen möglichst zu erleichtern, nicht verfehlt, meinem oben erwähnten Briefe an Hrn. Pasteur ein Verzeichniss der aus meinem Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten über Elektrolyse mit Wechselströmen beizufügen.[1])

Zum Schluss noch einige Bemerkungen zur 3. Abhandlung der genannten beiden Herren: Sur les détonations qui se produisent spontanément dans l'électrolyse de l'eau par les courants alternatifs. Daselbst wird angegeben, dass diese Explosionen durch das Glühendwerden (incandescence) der Elektroden verursacht werden und völlig unterdrückt werden können, wenn man diese Erhitzung der Elektroden verhindert, indem man dieselben z. B. in beständiger Berührung (contact permanent) mit der Flüssigkeit erhält. Darauf habe ich zu bemerken, dass ich schon früher nachgewiesen habe, dass die betreffenden Feuererscheinungen nichts anderes als Oeffnungsfunken sind. Sie entstehen unter allen Umständen, wenn nur die Ströme stark und die Elektroden kurz genug sind; werden letztere durch dünne Stäbchen aus Wood'schem Metall gebildet, so treten die Explosionen auch ein und nach kurzer Zeit schmelzen die Stäbchen über der Flüssigkeit ab, der eingetauchte Theil derselben lässt aber keine Spur einer Schmelzung erkennen, kann also auch nicht „incandescent" gewesen sein. Für das Eintreten der Explosionen ist es auch durchaus nicht nöthig, dass die Elektrode mit dem in einer Glocke angesammelten Gase in Berührung kommt; benutzt man als Elektroden starke Platindrähte, welche von unten her in das Zersetzungsgefäss so eingeführt sind, dass man sie herausziehen und dadurch beliebig verkürzen kann, so kann man durch die Wechselströme zunächst eine starke Knallgasentwicklung an jeder hervorrufen. Verkürzt man

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 378; das. **22**, 476; B. Gerdes, das. **26**, 257; das. **29**, 229; das. **34**, 135; Beiträge z. Physiologie, C. Ludwig gewidmet, Leipzig, F. C. W. Vogel 1887, S. 1; dies. Journ. [2] **38**, 65.

Digitized by Google

nun eine Elektrode allmählich, so treten plötzlich die prächtigsten Feuererscheinungen ein, und die Gasentwicklung wird an dieser Elektrode sofort fast Null; denn sowie infolge der massenhaften Gasentwicklung die Flüssigkeit für einen Moment von der Elektrode abgehoben wird, tritt der Oeffnungsfunke ein und bringt das vorhandene Knallgas zur Explosion. Dass es sich hierbei wirklich um den Oeffnungsfunken handelt, geht endlich daraus hervor, dass man diese Feuererscheinungen an völlig unter die Flüssigkeit versenkten Elektroden auch durch gleichgerichtete Ströme erhalten kann, und zwar beliebig an der Anode oder Kathode, wenn die Poldrähte nur genügend kurz sind.

Leipzig, d. 20. Juli 1888.

Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen;

von

Gerhard Krüss und **F. W. Schmidt.**

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akad. der Wissensch. zu München.)

I. Untersuchung von Thomsen's Au_2Cl_4.

Vor längerer Zeit theilte Julius Thomsen mit, dass durch die Einwirkung von gasförmigem Chlor auf trocknes, pulverförmiges Gold sich ein Golddoppelchlorid von der Zusammensetzung Au_2Cl_4 bilde.[1])

Das Thomsen'sche Doppelchlorid wurde von den Verfassern genau nach Thomsen's Vorschrift wiederholt dargestellt und eingehender untersucht, ohne dass ein Chlorid von der constanten Zusammensetzung Au_2Cl_4 erhalten werden

[1]) Dies. Journ. [2] 13, 337; Thermochem. Untersuchungen, 3, 383.

Digitized by Google

konnte;[1]) aus diesen Versuchen war zu ersehen, dass bei der Reaction zwischen Chlor und Gold Aurichlorid, gemengt mit noch unangegriffenem metallischen Gold entsteht. Belege für die Existenz der Verbindung Au_2Cl_4 konnten nicht erbracht werden.

Vor Kurzem erschien nun eine neue Mittheilung Thomsen's[2]), in welcher er an der Existenz des Auroaurichlorides festhält und zugleich eine modificirte Methode zur Darstellung seines Doppelchlorides angiebt. Da nach den Resultaten unserer früheren Untersuchung die Existenz eines Au_2Cl_4 zu bezweifeln war, so interessirte es uns, die neue Darstellungsmethode für das Thomsen'sche Doppelchlorid aus eigener Anschauung kennen zu lernen; ausserdem führten wir nochmals einen Versuch nach dem zuerst mitgetheilten Verfahren aus.

Versuch I. Es wurde nach der ersten Methode Thomsen's das sogenannte Doppelchlorid dargestellt und besonders darauf gesehen, dass jederzeit ein bedeutender Chlorüberschuss im Rohre vorhanden war. Nach beendigter Reaction wurde zur Vorsicht noch einige Zeit Chlor über das Produkt, in welchem viele Aurichloridkrystalle deutlich zu erkennen waren, geleitet, dann eine Viertelstunde trockne Luft durch das Rohr gesogen, und der Gesammtinhalt des Rohres analysirt. Gefunden wurde in 100 Theilen:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	74,34	73,5
Cl	25,66	26,5

Die Analyse ergab also einen zu geringen Chlorgehalt, trotzdem dieses Mal grössere Mengen von Aurichloridkrystallen absichtlich nicht aus dem chlorirten Produkt entfernt worden waren.

Versuch II wurde nach dem modificirten Thomsen'schen Verfahren ausgeführt, und in einem Apparat, wie ihn J. Thomsen in seiner letzten Mittheilung (a. a. O.) beschreibt, das Gold chlorirt. Bei trocknem und sehr raschem

[1]) Ber. **20**, 2638—2640.

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 105. (1888.)

Digitized by Google

Chlorstrom begann die Reaction nach gelindem Erwärmen und ging nach ungefähr einer halben Stunde zu Ende, während welcher Zeit der Apparat durch Watte gegen Abkühlung möglichst geschützt war. Zu bemerken ist, dass während des Chlorirens einige Centigramme des gebildeten Aurichlorids aus dem Apparat heraussublimirten.

Hierauf wurde eine Viertelstunde Luft durch den Apparat gesogen, derselbe über Natronkalk und conc. Schwefelsäure erkalten gelassen, und durch seine Gewichtszunahme nach der Operation die Menge des vom Gold aufgenommenen Chlors bestimmt. Daraus berechnet sich, dass das Produkt in 100 Theilen enthielt:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	73,3	73,5
Cl	26,7	26,5

Allerdings besass das unter diesen Bedingungen dargestellte Präparat annähernd die Zusammensetzung eines Au_2Cl_4, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass zu viel Chlor bei der Analyse gefunden wurde [1]), trotzdem durch das Wegsublimiren von Aurichlorid zu wenig Chlor hätte gefunden werden müssen. Das Resultat auch dieser Analyse spricht deshalb zum mindesten ebenso sehr dafür, dass das chlorirte Gold ein Gemenge von Aurichlorid mit unangegriffenem, metallischem Gold, als eine Verbindung Au_2Cl_4 von constanter Zusammensetzung ist.

Versuch III. Wie beim Versuch II wurde zunächst ganz nach der von J. Thomsen zuletzt angegebenen Vorschrift verfahren; es nahmen 5,0585 Grm. Gold 1,7106 Grm. Chlor auf. Das entstandene Produkt besass demnach folgende Zusammensetzung:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	74,7	73,5
Cl	25,3	26,5

[1]) Da der Procentgehalt für Chlor einfach durch Bestimmung der Gewichtszunahme des Apparates ermittelt wurde, ohne dass sonst eine Operation zur Ausführung der Analyse erforderlich war, so müssten die Werthe für Chlor und Gold sehr genau gefunden werden.

Digitized by Google

Es wurde zu wenig Chlor gefunden, trotzdem im Präparat Aurichloridkrystalle in grösserer Menge deutlich zu erkennen waren, so dass auch dieses Ergebniss die Annahme, dass durch Einwirkung von Chlor auf Gold Aurichlorid gebildet wird, gemengt mit mehr oder weniger unangegriffenem Gold, als die einfachste erscheinen lässt. Diese Annahme wird durch folgende Versuche bestätigt:

Versuch IV. Das chlorirte Gold wurde nach Beendigung von Versuch III im Apparat belassen und jetzt einige Zeit bei 70° im Chlorstrom behandelt. Nach Verdrängung des Chlors aus dem Apparat zeigten die ursprünglich angewandten 5,0585 Grm. Gold eine Chloraufnahme von 1,9904 Grm. Die Substanz, welche anfangs gelbroth war, besass nach dem Erwärmen auf 70° eine braune Farbe.

Versuch V. Der Apparat mit dem chlorirten Gold wurde abermals im Chlorstrom auf 70° zwei Stunden lang erhitzt, worauf 2,0015 Grm. Chlor aufgenommen waren.

Versuch VI. Nach fernerem, dreistündigem Erhitzen des Produktes im Chlorstrom auf 98° zeigte das Gold eine Chloraufnahme von 2,0196 Grm.

Versuch VII. Nach vierstündigem Erhitzen auf 105° —110° unter sonst gleichen Bedingungen wurden 2,0273 Grm. Chlor aufgenommen.

Versuch VIII. Hierauf wurde fünf Stunden bei 130° im Chlorstrome erhitzt; die Chloraufnahme betrug 2,0308 Grm.

Versuch IX. Fünfstündiges Erhitzen im Chlorstrom auf 160° ergab eine Gesammtzunahme des Apparates von 2,0430 Grm.

Versuch X. Schliesslich wurde fünf Stunden bei 190° Chlor über das Gold geleitet, und, nach Verdrängung alles freien Chlors aus dem Apparate, hatten die 5,0585 Grm. Gold 2,0687 Grm. Chlor aufgenommen.

Hiermit wurden die Versuche abgebrochen, da sich zeigte, dass unter wechselnden Bedingungen Produkte von wechselnder Zusammensetzung und in keinem Fall ein einheitlich aussehender Körper von der constanten Zusammensetzung Au_2Cl_4 gebildet wurde. Das nach Beendigung von

Digitized by Google

Versuch X erhaltene Präparat besass folgende Zusammensetzung:

		Für Au_2Cl_4 ber. Proc.
Au	71,0	73,5
Cl	29,0	26,5

Alle diese Versuche beweisen, dass die einfachste Erklärung der Reaction zwischen Chlor und Gold die Bildung von Aurichlorid (gemischt mit unangegriffenem Gold) ist, zumal aus dem chlorirten Gold alles Goldtrichlorid durch Wasser ausziehbar ist. Sogar wasserfreier Aether entzieht alles Aurichlorid und es bleibt metallisches Gold zurück, wonach bis jetzt kein zwingender Grund zu der Annahme eines besonderen Chlorides — Au_2Cl_4 — vorliegt. Thomsen gelangte durch Folgendes zu der Ansicht, dass das chlorirte Gold als eine constante Verbindung aufzufassen sei. Er sagt im Band 13 (1876) dieses Journ., S. 338: „Da aber die Reaction oft wiederholt wurde, und da es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weder in der Hitze noch bei niederer Temperatur, und auch nicht durch gleichzeitige Anwendung von gasförmigem Chlor und Chlorwasserstoff möglich war, eine grössere Chlormenge in die Verbindung hineinzubringen, so musste ich mich dazu entschliessen, das Produkt als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten. Ich wurde in dieser Annahme auch dadurch bestätigt, dass das Brom ein ganz analoges Verhalten zeigt."

Die oben mitgetheilten Versuche widerlegen sonach schliesslich auch den Grund, welcher Thomsen zu der Annahme eines Au_2Cl_4 veranlasste, denn nach Versuch II, IV bis X ist man leicht im Stande, Gold weiter zu chloriren als der Formel Au_2Cl_4 entspricht. Wie viel Chlor das Gold aufnimmt, hängt lediglich von der Einwirkungsdauer und von der Temperatur ab. Selbst jene Produkte, welche durch absichtlich gewählte Versuchsbedingungen annähernd die empirische Zusammensetzung Au_2Cl_4 besitzen, liessen mit unbewaffnetem Auge sichtbare Aurichloridkrystalle erkennen; durch Wasser wie durch wasserfreien Aether konnte auch diesem chlorirten Gold unter Zurücklassung von Metall das Aurichlorid entzogen werden.

Digitized by Google

II. Untersuchung von Thomsen's Au_2Br_4.

Brom zeigt gegen Gold ein ganz analoges Verhalten wie das Chlor, jedoch nicht im oben citirten Sinne Thomsen's, denn es entsteht Auribromid und nicht ein besonderes Doppelbromid von der Zusammensetzung Au_2Br_4.

Dieses ist ersichtlich aus unseren Beobachtungen über die Einwirkung von Brom auf Gold.

Brom verbindet sich sehr begierig mit Gold; unter bedeutender Wärmeentwicklung tritt eine starke Reaction ein, welche bei raschem Zufügen von Brom zu fein vertheiltem Gold ein Umherspritzen der Masse bewirken kann. Es wird bei dieser Reaction ein schwarzer Körper gebildet, der spröde ist und sich leicht zerreiben lässt. Behandelt man denselben abermals mit Brom, lässt den Ueberschuss des letzteren verdampfen und wiederholt diese Operation, bis das Reactionsprodukt keine Gewichtszunahme mehr zeigt, also kein Brom mehr aufnimmt, so besitzt dasselbe nach Analysen von J. Thomsen[1]) die Zusammensetzung eines Golddoppelbromides Au_2Br_4.

Zunächst wurde, der Analogie mit gasförmigem Chlor halber, die Einwirkung von Bromdampf auf Gold studirt und gefunden, dass nur ein kleiner Theil des Goldes in Auribromid übergeführt wird, der grössere Theil aber unangegriffen bleibt; es entstehen also auch hier Gemenge von Auribromid mit metallischem Gold. Zugleich zeigte sich, dass aus dem bromirten Gold selbst im Bromdampf kein $AuBr_3$ heraussublimirt werden konnte, während aus chlorirtem Gold beim Erwärmen im Chlorstrom leicht $AuCl_3$ sublimirt.[2])

Weit stärker wird das Gold angegriffen, wenn man es direct mit Brom übergiesst und nach Absorption desselben diese Operation mehrmals wiederholt.

35 Grm. Gold wurden bromirt, dann fein zerrieben, wiederum der Einwirkung von Brom unterworfen u. s. w.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 13, 341. Thermochem. Unters. 3, 386.

[2]) G. Krüss: „Ueber sublimirtes Aurichlorid". Ber. 20, 211.

Digitized by Google

und zeigten nach der jedesmaligen Behandlung mit Brom eine gesammte Gewichtszunahme von:

I.	20,5 Grm. Brom	VII.	39,5 Grm. Brom
II.	22,0 „ „	VIII.	40,5 „ „
III.	24,0 „ „	IX.	40,5 „ „
IV.	33,0 „ „	X.	41,0 „ „
V.	37,0 „ „	XI.	41,5 „ „
VI.	38,5 „ „	XII.	41,5 „ „

Anfangs wurde das Brom tropfenweise zugesetzt, bis die erste heftige Reaction vorüber war, und dann über das bromirte Gold so viel Brom gegossen, dass dasselbe eben bedeckt wurde. Während das Brom zuerst rasch absorbirt wurde, nahm das Gold die letzten Mengen nur schwierig auf.

Schon nach der vierten Operation war die Frage, ob wirklich, wie Thomsen behauptet, Au_2Br_4 bei Einwirkung von Brom auf Gold sich bildet, entschieden, denn 35 Grm. Gold hatten bei viermaligem Behandeln mit Brom 33 Grm. Brom aufgenommen, während der Bildung von Au_2Br_4 eine Aufnahme von 28,48 Grm. Brom entsprochen hätte. Bei dieser Reaction entsteht also kein Auroauribromid, sondern Goldtribromid $AuBr_3$.

Wir erhielten nämlich aus 35 Grm. Gold 76,5 Grm. Auribromid, während nach Entstehung von Auroauribromid das Produkt nur ein Gewicht von 63,48 Grm. hätte besitzen dürfen; thatsächlich bestand dasselbe aus $AuBr_3$, dem nur 1,3% unangegriffenes Metall beigemengt waren. Immer bleibt bei der Operation etwas Gold unangegriffen, indem dasselbe, theils körnig-krystallinisch, von Brom überhaupt nicht angegriffen wird, theils durch Umhüllung mit schon gebildetem Auribromid der weiteren Einwirkung von Brom entzogen wird.

Das Bestreben des Goldes, wenn man es mit Brom zusammenbringt, geht dahin, die höchste Bromirungsstufe zu erreichen, ohne dass die Bildung einer Zwischenstufe durch einen constanten Punkt angedeutet wäre. Es verhält sich also in dieser Beziehung Gold Brom gegenüber gerade so, wie gegen Chlor; auch konnte aus allen durch Einwirkung von Brom auf Gold erhaltenen Produkten das Auribromid

Digitized by Google

ausgezogen werden.

Die Analyse des oben erhaltenen bromirten Goldes wurde auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt:

I. Etwas mehr als $1^1/_2$ Grm. Substanz wurden genau abgewogen und mit kaltem Wasser behandelt, worauf fast vollständige Lösung der Substanz eintrat; dies zeigte schon, dass keine niedere Bromverbindung des Goldes vorliegen konnte. Aus der dunkel rothbraunen Lösung setzten sich einige Goldflitterchen ab, welche das Brom als die gröbsten Partikelchen des angewandten Metalles nicht angegriffen hatte. Dieselben wurden abfiltirt, nach dem Glühen gewogen und ihr geringes Gewicht von der eingewogenen Substanz abgezogen, und so die Menge des in Lösung gegangenen Goldbromids mit 1,5859 Grm. berechnet. Aus dieser Lösung konnten durch schweflige Säure 0,7157 Grm. Gold gefällt werden.

II. 5,6110 Grm. des Goldbromids wurden in einem Tiegel anfangs gelinde, später stark erhitzt und, nachdem alles Brom verflüchtigt, geglüht; es hinterblieben 2,5325 Grm. Metall.[1])

Es berechnet sich demnach der Goldgehalt dieses Bromids in 100 Thln. gleich:

	I.	II.	Berechnet für $AuBr_3$:
Au	45,12	45,13	45,14 %
Br	—	—	54,86 „

Auch aus diesen Analysen geht zur Genüge hervor, dass das Produkt der Einwirkung von Brom auf Gold Auribromid ist, und dass sich hierbei nicht nach Thomsen Auroauribromid bildet. Es scheint demnach wohl berechtigt, das Auroauribromid, ebenso wie das Thomsen'sche Auroaurichlorid einstweilen wieder aus der Reihe der Halogenverbindungen des Goldes zu streichen.

München, Juni 1888.

[1]) Auch bei diesen Werthen der Gewichte für Goldbromid und rückständiges Gold wurde die kleine Correctur, welche durch die geringe Verunreinigung der Substanz durch metallisches Gold bedingt ist, angebracht.

Digitized by Google

Apparate zur quantitativen chemischen Analyse;

von

G. Neumann.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

I. Eine neue Bürette für Gasanalyse.

Das von mir vor ca. einem Jahr beschriebene Hydrometer[1]) zur Bestimmung von Metallen in Schlacken gestattet nicht blos diese Untersuchungen, sondern hat sich auch bei anderen analytischen Arbeiten als brauchbar und praktisch bewährt. So gelang es mir, bei Anwendung dieses Apparates die Bestimmung von Thallium[2]) in Salzen bequem, verhältnissmässig schnell und genau auszuführen. Neuerdings habe ich erfahren, dass das etwas abgeänderte Hydrometer auch einige bekanntere Apparate für die Gasanalyse ersetzen kann, ja sogar ihnen gegenüber besondere Vortheile bietet.

Der Apparat stellt sich in seiner neuen Form (s. Fig. 1 Taf. II) folgendermassen dar:

Die aus einer Glaskugel *A* von beinahe 100 Ccm. und einer daran befindlichen in $^1/_{10}$ Ccm. eingetheilten, ca. 80 Ccm. fassenden Glasröhre *B* bestehenden Bürette hat ihren Nullpunkt am Ende des kugelförmigen Theiles am Schlüssel eines Dreiweghahnes *a*. Sie endigt mit einem gutschliessenden Hahn *b*, dessen Bohrung ca. 5 Mm. weit ist. Seitlich führt die Bürette einen Ansatz *c*, der mit der Röhre einen Winkel von ca. 45° bildet und eine Schlauchverbindung mit der Niveauröhre *D* gestattet. Diese Niveauröhre ist von gleicher Weite wie der graduirte Theil der Bürette und in ihrem unteren Ende zu einer Kugel *E* von ca. 100 Ccm. aufgeblasen. Unterhalb des Hahnes *c* ist die Bürette ca. 0,5 Dcm.

[1]) G. Neumann, Z. anal. Chem. 1887, S. 530.

[2]) G. Neumann, Ber. 1888, S. 356 u. Ann. Chem. 244, 349.

Digitized by Google

Röhre *F* eingesetzt werden kann. Am oberen geschlossenen Ende dieser zweiten Bürette liegt der Nullpunkt; auch führt sie seitlich einen Tubus, der wie *c* einen Winkel von 45° mit der Röhre bildet und durch Gummischlauch mit dem *D* ganz analogen Niveaurohr *G* in Verbindung steht. Dieser Apparat kann nun folgendermassen benutzt werden:

1. Hydrometer: Man beschicke ein ca. 200 Ccm. fassendes Kölbchen mit der zu zersetzenden Substanz und verfahre dann so, wie ich es früher beim Hydrometer angegeben habe.[1]) Um Unannehmlichkeiten durch falsche Hahnstellung während der Arbeit zu vermeiden, verschliesse man die Längsbohrung des Hahnes *a* mit Schlauchstück und Quetschhahn.

Sollte die Gasmenge weniger als 100 Ccm. betragen und somit die Kugel *A* nicht ganz erfüllen, so lässt sich dennoch die Messung mit Hülfe des Aufsatzes *FG* bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke schliesst man den Verbindungsschlauch von *FG* mittelst Quetschhahn und füllt *F*, indem man das geschlossene Ende nach unten hält, mit Wasser; alsdann giesst man gleichfalls Wasser in die Niveauröhre *G* und lässt, während man *F* tief stellt, *G* hebt und den Quetschhahn vorübergehend lüftet, alle eingesackte Luft aus dem Gummischlauch heraus. Die so vorbereitete Röhre senkt man, an der Mündung mit dem Finger verschlossen, in den mit Wasser gefüllten Glockentrichter ein und dreht sie im Schliff fest. Nunmehr wechselt man die Stellungen der Röhren *G* und *D*, bewirkt durch Hahn *a* Communication zwischen der kleinen und der grossen Bürette und lässt

---

[1]) Verzichtet man darauf, die Bürette auch als Bunte'sche Bürette zu gebrauchen (siehe weiter unten), so ist bei grossen Mengen von Gas eine oberhalb des Tubus *c* in den Apparat eingeblasene Kugel *C* von besonderem Vortheil, denn sie hindert dasselbe, falls es sich beim Kochen des Hydrometerinhaltes ausdehnt, am Uebersteigen in die Niveauröhre *D*. Aus analogen Gründen habe ich mir seit längerer Zeit auch an das untere Ende des Lunge'schen Nitrometers eine Kugel angeblasen und kann diese geringe Abänderung als sehr praktisch empfehlen.

Digitized by Google

durch sehr vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes zwischen *F* und *G* ganz allmählich das Gas in die Höhe steigen. Dieses Ueberführen des Gases gelingt bei gehöriger Ruhe und Vorsicht sehr gut. Ins Niveau stellen kann man nun direct mit *D* oder, wenn man den Quetschhahn lüftet, mit *G*.

Für Thalliumbestimmungen verwende man Kölbchen, wie sie früher a. a. O. beschrieben sind, nur mit dem Unterschiede, dass man ihnen statt 100 Ccm. 200 Ccm. Inhalt giebt.

2. Bunte'sche Bürette: Verschliesst man den Schlauch des Ansatzes *c* mit Quetschhahn und setzt in die Röhre unterhalb des Hahnes *b* mit Gummistopfen ein capillares Rohr ein, so ist die Bürette genau wie die Bunte'sche zu benutzen. (Siehe Fig. 1 *H*.) Sie gestattet aber noch den Vortheil, zum Schluss der Analyse durch einfaches Lüften des Quetschhahnes sofort ein Insniveaustellen zu bewerkstelligen. Dieses Verfahren ist, abgesehen von der Bequemlichkeit der Handhabung, auch noch insofern dem bei der Bunte'schen Bürette vorzuziehen, als bei dem neuen Apparat sich keine Luft in dem zur Niveauröhre führenden Gummischlauch einsacken kann, was bei jener aber sehr leicht passirt dadurch, dass der Schlauch beim Ueberstreifen über den unteren Theil oder dieser untere Theil selbst ihr Wasser heraustropfen lassen. Auch hier kommt dem Analytiker ganz besonders der Umstand zu statten, dass er mit grossen Mengen Gas arbeiten kann und trotzdem in dem Quantum des absorbirbaren Gastheiles unbeschränkt ist, indem er event. den Aufsatz *F* beim Ablesen zu Hülfe nehmen kann. Die Mess- und die Niveauröhre müssen für die Niveaueinstellung stets ein und dieselbe Flüssigkeit enthalten. (Ich mache auf diesen an sich selbstverständlichen Umstand hier ganz besonders aufmerksam, weil ich beim Unterricht im gasanalytischen Laboratorium ihn sehr häufig vernachlässigen sah). Aus diesem Grunde muss event. die Bürette in der beim Hydrometer beschriebenen Weise (siehe a. a. O.) ausgewaschen werden.

3. Zulkowsky'scher Stickstoffbestimmungs-Apparat, abgeändert von H. Schiff: Setzt man mittelst

Digitized by Google

Rohr (siehe Fig. *J*) und lässt Hahn *b* offen, so kann der Apparat direct mit der Verbrennungsröhre verbunden und ebenso wie der Schiff'sche Apparat benutzt werden.

4. Lunge'sches Nitrometer: Schliesst man Hahn *b*, so ist die Bürette ohne weiteres als Nitrometer zu gebrauchen. Als Zersetzungsgefäss benutze ich eine tubulirte Flasche *k* von ca. 150 Ccm. Inhalt, in deren Hals mittelst Gummistopfen sich eine ca. 100 Ccm. fassende Retorte *L* mit nicht enger Röhre befindet. Zum Gebrauch nimmt man die Retorte sammt dem Stopfen vom Kolben, bringt in diesen die Analysensubstanz, in jene die Zersetzungsflüssigkeit, schiebt den Stopfen, indem man beide Gefässe neigt, in den Kolbenhals, verbindet die Tubulatur mit der gefüllten Bürette mittelst Schlauch und lässt erst jetzt die Flüssigkeit in den Kolben fliessen. Diese Vorrichtung hat den Vortheil, dass sie, wenn nothwendig, Erhitzen der Substanz mit der Flüssigkeit ohne Gefahr für das Zersetzungsgefäss selbst gestattet. Sie empfiehlt sich ausserdem ganz besonders dadurch, dass sie von Jedermann ohne besondere Geschicklichkeit in kürzester Zeit selbst hergestellt werden kann.

II. Eine bequeme Filtrirvorrichtung.

Das Filtriren und Auswaschen bei den quantitativen Analysen ist sowohl zeitraubend als recht langweilig. Ein die Arbeit zum grössten Theil selbstthätig vollziehender Apparat muss daher dem analysirenden Chemiker willkommen sein, und eine solche Vorrichtung, welche von Herrn stud. Hagemann im hiesigen Laboratorium mehrfach mit Erfolg benutzt worden ist, mag im Folgenden beschrieben werden. (Siehe Fig. 2 Taf. II.)

Sie besteht aus einem Trichter *T*, welcher mit einem luftdicht aufgeschliffenen Deckel *D* verschlossen werden kann. Durch einen in den Tubus *K* des Deckels eingesetzten Stopfen führt das gegen die Trichterwand gerichtete, schwach spiralig gebogene Rohr *R*. Fliesst durch dieses Rohr eine

Digitized by Google

Flüssigkeit, so läuft sie in Windungen an der Wand des Trichters entlang, so dass also ein etwa sich darin befindliches Filter mit Niederschlag vollständig von der Flüssigbenetzt und ausgewaschen wird.

Für den Gebrauch befestigt man den Trichter mittelst eines gut schliessenden Gummistopfens auf einer Saugflasche, welche mit einer Saugpumpe in Verbindung steht. Das Rohr *R* des Trichters wird mit einem in die zu filtrirende Flüssigkeit reichenden Rohr verbunden und nun schwach gesaugt. Alsdann entsteht im Trichter ein luftverdünnter Raum, sodass die Flüssigkeit aus dem Gefässe in den Trichter fliesst. Es wird nun gerade so viel Flüssigkeit übersteigen, als Luft ausgesaugt wird. Durch Regulirung des Hahnes der Saugpumpe wird bewirkt, dass die Flüssigkeit im Trichter constantes Niveau behält. Um das Zerreissen des Filters zu verhüten, ist es zweckmässig, einen Conus von Platin oder Pergamentpapier unter dasselbe zu legen.

III. Ein Tropftrichter mit Dreiweghahn. (Fig. 3 Taf. II.)

Eine in der analytischen Chemie häufig vorkommende Arbeit ist die Destillation im Dampf- oder Gasstrom. In den meisten Fällen, wie z. B. bei den Apparaten zur Bestimmung von Kohlensäure nach Classen[1]) oder nach Kolbe-Fresenius[2]) oder zur Bestimmung des Werthes von rohem essigsaurem Natron vom Verfasser[3]) etc. kann man an Stelle des aufgesetzten Scheidetrichters und der Gaszuleitungsröhre einen die Functionen beider verrichtenden Trichter anwenden. Es ist dieses ein Tropftrichter von beliebiger Grösse; er unterscheidet sich von den bisher gebräuchlichen dadurch, dass er je nach Hahnstellung durch einen Dreiweghahn an Stelle der gewöhnlichen die Communication der Trichterröhre mit dem kugelförmigen Theil und mit der äusseren Luft gestattet. Ferner ist ihm am Flüssig-

[1]) Classen, Handbuch der quantit. chem. Analyse, 3. Aufl. S. 44.
[2]) Fresenius, Anleitung z. quantit. chem. Analyse, 6. Aufl. S. 449.
[3]) Siehe folgende Abhandlung.

Digitized by Google

eingeschliffen, welche sich verjüngt und rechtwinklig umgebogen ist.

Dieser Apparat gestattet in folgender Weise zu arbeiten: Man setze mit Hülfe eines Gummistopfens den Trichter auf das Destillationsgefäss und befestige durch Kautschukschlauch am oberen Auslass des Trichters und an der Längsröhre des Hahnes ein T-Stück, wie die Figur zeigt. Dieses T-Stück führt zum Entwicklungsapparat desjenigen Gases, in dessen Atmosphäre man destilliren will. Sind die Längsbohrung des Hahnes und das Trichterrohr mit einander in Verbindung, so tritt das Gas direct in das Destillationsgefäss ein, und man kann während des Durchleitens den mit Quetschhahn abgeschlossenen Aufsatz herunternehmen und die Kugel mit Flüssigkeit füllen. Soll diese letztere in den Destillationskolben einfliessen, so setzt man die Kappe auf, öffnet den Quetschhahn und stellt die Communication zwischen Trichterkugel und Trichterröhre her.

Diese Einrichtung hat folgende Vorzüge gegen die bisher gebrauchten: Für zwei verschiedene Zuleitungen zum Destillationsgefäss ist nur eine Röhre in den Verschlussstopfen des Kolbens einzusetzen, was einerseits gestattet einen enghalsigen Kolben, z. B. bei der Kohlensäurebestimmung nach Classen, anzuwenden und ferner eine Stelle vermeidet, an welcher Undichtigkeit des Apparates auftreten kann. Ein grösserer Vortheil dieses Trichters liegt aber darin, dass beim Zulassen der Flüssigkeit sich die Druckverhältnisse im Apparat nicht ändern und so bei Ueberdruck im Destillationskolben theils Entweichen von Gas durch die Trichterröhre, theils Herausschleudern von Flüssigkeit, z. B. conc. Schwefelsäure, durch den Trichter, wodurch bisher mitunter arge Verletzungen des Arbeiters hervorgerufen wurden, vermieden ist.

IV. Eine Literflasche mit Aufsatz. (Fig. 4 Taf. II.)

Im Anschluss an die genannten Apparate theile ich noch kurz die Beschreibung einer von mir für bestimmte

Digitized by Google

ähnlich wie bei der Drechsel'schen Waschflasche, ein Aufsatz geschliffen ist (siehe Figur). Diese Flasche gestattet bei Destillationen, bei denen das Destillat zur Titration benutzt werden soll, ohne Umgiessen der betreffenden Flüssigkeit (z. B. bei der Werthbestimmung des rohen essigsauren Natrons[1]) directes Auffüllen bis zu einem bestimmten Volumen.

Werthbestimmung des rohen essigsauren Natrons;

von

G. Neumann.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.)

Die Fabrikation essigsaurer Salze zum Zweck der Darstellung concentrirter Essigsäure beschränkte sich in Deutschland bisher ausschliesslich auf die Gewinnung des holzessigsauren Kalks. Seit ca. $1^1/_2$ Jahren hat die Emde'sche Fabrik in Emdenau bei Wildungen, einerseits gezwungen durch ihre Lage weitab von kalkreichen Gegenden, andererseits weil Natriumacetat infolge seines höheren Procentgehalts an Acetat viel billiger zu transportiren ist und bei der Zersetzung sogleich concentrirte Essigsäure liefert, es für praktischer erachtet, statt der Kalksalze nach einem schon längere Zeit in Südfrankreich und Ungarn[2]) gebräuchlichen Verfahren essigsaures Natron aus Soda herzustellen. Mit dem Wechsel des Rohmaterials hat sich auch eine Aenderung in Bezug auf die analytischen Untersuchungen, welche den Fabrikbetrieb reguliren helfen, als wünschenswerth herausgestellt. Ich habe mich kürzlich mit diesem

---

[1]) Siehe folgende Abhandlung.

[2]) Z. B. Fabrik des Grafen Palfy in Felsö-Diós.

Das rohe essigsaure Natron enthält neben dem essigsauren meist kohlensaures Natron, stark kohlenstoffhaltige empyreumatische Substanzen, Wasser und geringe Mengen von fremden Metallsalzen. Der Werth der Waare für den Consumenten richtet sich natürlich nach dem Gehalt an Acetat, daher muss es dem Fabrikanten angelegen sein, möglichst acetatreiches Salz herzustellen, d. h. so lange Rohessig auf Soda wirken zu lassen, bis wahrscheinlich alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Ob dies der Fall ist, darüber belehrt den Industriellen eine Kohlensäurebestimmung im Acetat und eine solche wird daher stets neben der Essigsäurebestimmung auszuführen sein. Da aber einerseits bei einem Ueberschuss, ebenso wie bei Mangel an Rohessig auch ein Herabdrücken an Acetatprocenten durch Verunreinigung des Materials mittelst der schmierigen Produkte des Rohessigs statt hat, und da auch andererseits die Gegenwart von vielen kohlenstoffhaltigen Substanzen das Produkt für den Gebrauch untauglich macht[1]), ist den oben genannten beiden Untersuchungen noch die Bestimmung des Gehaltes an theerigen Substanzen hinzuzufügen. Von den übrigen Verunreinigungen sind, abgesehen von der Ermittlung des Wassergehalts, nur ausnahmsweise nähere Bestimmungen erforderlich.

Zur Prüfung des Essigsäuregehaltes in Acetaten, besonders im Calciumacetat, sind bisher zwei verschiedene Methoden gebräuchlich gewesen, nämlich die sogen. *English commercial test* und die Destillationsmethode von R. Fresenius.

Die erstere beruht darauf, dass der essigsaure Kalk durch Behandlung mit Natriumsulfat in Calciumsulfat und Natriumacetat umgesetzt, dieses letztere dann durch Glühen in Natriumcarbonat übergeführt, und dessen Quantität titri-

[1]) Das essigsaure Natron wird zur Darstellung von conc. Essigsäure mit Schwefelsäure zersetzt; ist nun das Acetat mit Kohle, resp. fremden kohlenstoffhaltigen Substanzen gemischt, so entsteht bei dieser Einwirkung leicht schweflige Säure, welche die Essigsäure verunreinigt.

Digitized by Google

metrisch bestimmt wird. Harcourt Phillips[1]) hält dieses Verfahren bei essigsaurem Kalk für unzureichend, weil gewöhnlich durch die anwesenden fremden organischen Substanzen Calciumsulfat theilweise zu Calciumsulfid reducirt, und somit mehr titrirte Säure gebraucht wird, als dem essigsauren Salz entspricht. Dieser Umstand würde die Methode für die Bestimmung des essigsauren Natrons nicht unbrauchbar machen, da hier ohne Einführung von Natriumsulfat direct geglüht werden kann. Aber auch beim rohen essigsauren Natron erhält man nach dieser Vorschrift zu hohe Resultate, weil diesem Salz immer Carbonat beigemengt ist, entweder solches, welches von noch unzersetztem Rohmaterial (Soda) herstammt, oder solches, welches beim Abrösten der stets in dem rohen essigsauren Natron befindlichen Natriumverbindungen der sauren empyreumatischen Substanzen entsteht.

Das Destillationsverfahren liefert nach R. Fresenius[2]) und Harcourt Phillips genaue Resultate. Es besteht im Wesentlichen darin, dass in einer Retorte das essigsaure Salz mit Phosphorsäure zersetzt, nach Fresenius im Dampfstrom, nach Phillips direct destillirt und der Essigsäuregehalt im Destillat titrimetrisch ermittelt wird. Fresenius erwählte zur Zersetzung des Acetats die Phosphorsäure, an Stelle der früher gebräuchlichen Salzsäure oder Schwefelsäure, um Salzsäure-, resp. Schwefligsäure-Bestimmungen im Destillat zu umgehen, denn bei Gebrauch von Salzsäure geht solche leicht mit der Essigsäure über und bei Anwendung von Schwefelsäure kann diese durch die kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen des Salzes zu der flüchtigen schwefligen Säure reducirt werden. Obgleich nun Phosphorsäure an sich nicht flüchtig ist, so wird doch in den meisten Fällen bei der Destillation ein Theil derselben mechanisch in die Vorlage übergeführt, und zwar wird um so mehr Phosphorsäure im Destillat beobachtet, je höher die Temperatur in der Retorte steigt, so dass also die Fresenius'sche Methode, nach welcher man bei der Temperatur des

[1]) Harcourt Phillips, Chem. News, 53,181.

[2]) R. Fresenius, Z. anal. Chem. 5, 315; 13, 153; 14, 172.

Digitized by Google

der Inhalt der Retorte bei der jedesmaligen Destillation durch Erhitzen mit der Flamme direct bis auf 5 Ccm. oder weniger concentrirt werden soll und somit verhältnissmässig stark erwärmt wird. Es lässt sich jedoch fast immer alle Phosphorsäure zurückhalten, wenn die nicht stark erhitzten Dämpfe aus der Retorte, bevor sie in den Kühler treten, eine mit Glaswolle gefüllte aufrechtstehende Röhre passiren und so gewissermassen filtrirt werden.

Beim essigsauren Kalk, welcher durch Phosphorsäure schwieriger zersetzbar ist als das essigsaure Natron, mag nur wenig Essigsäure verloren gehen, wenn man in der Retorte das Salz direct mit Phosphorsäure übergiesst und diese erst dann verstöpselt; beim essigsauren Natron aber sind unter diesen Umständen die Verluste zu gross, und daher halte ich es für nothwendig, in ähnlicher Weise, wie Phillips es gethan hat, die Säure und später das erwärmte Wasser durch einen verschliessbaren Trichter zur Substanz fliessen zu lassen. Phillips wendete einen gewöhnlichen Trichter an und verschloss denselben, indem er einen mit Gummi umgebenen Glasstab in die Trichterröhre schob. Diese Vorrichtung veranlasst, abgesehen davon, dass sie äusserst unbeholfen ist, leicht Fehler bei der Analyse, denn es können während des Eingiessens durch die ziemlich weite und kurze Röhre des Trichters Gasblassen entweichen, ein Fall, der besonders vorkommen wird, wenn nach der ersten Destillation wieder warmes Wasser in die Retorte gegossen wird. Setzt man an Stelle der Phillips'schen Einrichtung einen gewöhnlichen, unten spitz ausgezogenen Tropftrichter, so ist jede Gefahr für Verluste ausgeschlossen.

Zur Prüfung auf die theerigen Produkte in gerösteten Acetaten sind bisher noch keine Vorschläge gemacht worden. Zwar geben Lightfoot[1]), Hager[2]) und E. Merck[3]) an,

---

[1]) Lightfoot, Chem. News 1861 (Nr. 104) S. 290.
[2]) Hager, Comentar zur neuen Pharmacopoe.
[3]) Merck, N. Jahrb. f. Pharm. 39, S. 1.

Digitized by Google

man solle den Gehalt an Empyreuma in solchen Salzen durch Titriren mit Permanganat feststellen, aber die theerigen Produkte des gerösteten essigsauren Natrons sind nicht allein Empyreuma, sondern im Wesentlichen Kohle, deren Quantum beim Titriren mit Permanganat nicht mitbestimmt werden kann, da dieses auf Kohle nicht wirkt. Diese Kohle und der Kohlenstoff der empyreumatischen Substanzen sind es hauptsächlich, welche bei der späteren Zersetzung der Salze mit conc. Schwefelsäure schweflige Säure entwickeln, und deshalb schlage ich vor, ausschliesslich den Kohlenstoffgehalt zu bestimmen. Es wird allerdings auch ein Theil des Wasserstoffes der empyreumatischen Produkte auf conc. Schwefelsäure reducirend wirken, doch ist seine Menge gegen das grosse Quantum Kohlenstoff so gering, dass man sie vernachlässigen kann, ohne grosse Fehler zu machen.

Unter Beobachtung der eben erwähnten Ueberlegungen und mit besonderer Berücksichtigung dessen, dass es für die Technik wünschenswerth ist, die Bestimmungen schnell und möglichst in ein und demselben Quantum Analysensubstanz zu machen, habe ich die bisher bekannten Verfahren in folgender Weise combinirt und modificirt.

Die Zersetzung wird in einem mit Kautschuckstopfen verschliessbaren Kolben *b* (siehe Fig. 5 Taf. II) von ca. 300 Ccm. Inhalt bewirkt. Durch den Stopfen führt ein Tropftrichter mit Dreiweghahn[1]) *k*, welcher Säurezufluss und gleichzeitig Strömen von Luft durch den ganzen Apparat gestattet. Fernerhin steht der Kolben durch ein spitzwinklig gebogenes, mit Glaswolle gefülltes T-Rohr *e* in Verbindung mit einem ca. 0,5 M. langen Liebig'schen Kühler *d*. Dem T-Rohr *e* ist eine Kugel eingeblasen und sein oberer Auslass durch Glas- oder Quetschhahn verschliessbar. An den Kühler reiht sich direct eine $^1/_2$ Lit.-Flasche mit aufgeschliffener Kappe[2]) *c* an, welche dann eine kleine *f* und drei grössere U-Röhren *g*, *h*, *i* nach einander angehängt sind. Das letzte U-Rohr ist mit einer Saugvorrichtung verbunden. Kolben *c*

[1]) Siehe vorige Mittheil. S. 89.
[2]) Vergl. S. 90.

Digitized by Google

Röhren *h* und *i* die in *g* durch mit Schwefelsäure benetzte Glasperlen getrocknete Kohlensäure in sich aufnehmen und *f*, welches verdünnte Methylorangelösung enthält, nachweisen, dass keine Essigsäure aus dem Kolben *c* entweicht.

Nachdem der Zersetzungskolben mit ca. 2,5 Grm. Substanz, der $^1/_2$ Lit.-Kolben mit Wasser beschickt und der Apparat vollständig zusammengestellt ist, regulire man die Saugvorrichtung so, dass ein langsamer, in der Waschflasche *c* durch Natronlauge von Kohlensäure gereinigter Luftstrom durch den Apparat streicht. Dann lasse man, indem fernerhin Luft durchgesogen wird, mittelst des Trichters *k* 30 Ccm. Phosphorsäure (spec. Gew. 1,12) einfliessen und destillire mit Hülfe eines Chlorcalciumbades, dessen Maximaltemperatur 130° nicht übersteigt, die entbundene Essigsäure ab. Die aus dem Zersetzungskolben abdestillirte Flüssigkeit wird so oft durch je 25 Ccm. siedendes Wasser ersetzt, bis an dem Auslass von *e* nicht mehr saure Dämpfe auftreten. Nach ca. $1^3/_4$ Stunden ist die Destillation beendigt. Man ermittelt alsbald die Kohlensäurezunahme der Natronkalkröhren und bestimmt in 50 Ccm. des im $^1/_2$ Lit.-Kolben zur Marke aufgefüllten Inhalts mit $^1/_{30}$-Normalnatronlauge den Essigsäuregehalt. Als Indicator empfiehlt sich hierbei Phenolphtaleïn zu nehmen.[1])

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in dem Zersetzungskolben hängt man diesen direct an den Kühler des Classen'schen Apparates[2]) und ermittelt in bekannter Weise die Kohlenstoffmenge durch Verbrennen mit Chromsäure und Schwefelsäure.

Nach diesem Verfahren wurden von Hrn. stud. Emde im hiesigen Laboratorium eine Reihe Analysen von geröstetem essigsauren Natron ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

---

[1]) Es sei mir gestattet, anhangsweise hier zu erwähnen, dass in der rohen (gefärbten) Essigsäure der Säuregehalt besser unter Anwendung von Uranin, als mit Hülfe von Fluoreseïn zu bestimmen ist.

[2]) Siehe Classen, Lehrb. d. quantit. Analyse, 3. Aufl. S. 228.

Digitized by Google

Essigsäure	Kohlensäure	Kohlenstoff
	I. Sorte.	
40,4 %	2,7 %	—
40,6 „	2,7 „	0,72 %
40,2 „	2,9 „	0,62 „
40,2 „	2,9 „	—
40,4 „	2,7 „	0,67 „
	II. Sorte.	
53,3 %	2,7 %	0,8 %
53,0 „	2,7 „	—
53,0 „	—	—
	III. Sorte.	
45,0 %	3,2 %	7,5 %
45,0 „	2,8 „	—
45,0 „	3,1 „	7,3 „

Ueber die Phenacetursäure und ihre Derivate;

von

Eduard Hotter.

Die Phenacetursäure wurde zuerst von E. und H. Salkowski[1]) im Harne von Kaninchen und Hunden, welche mit der Nahrung phenylessigsaures Natron erhielten, aufgefunden. Später hat Giacosa[2]) dieselbe Säure nach Eingabe von Benzylcyanid erhalten, jedoch in so geringer Menge, dass er den Identitätsnachweis mit der Säure Salkowski's nicht ausführen konnte. Von physiologischer Bedeutung war das Auffinden der Phenacetursäure im Pferdeharne[3]), indem dadurch der Beweis geliefert war, dass auch die Hippursäure, sofern diese überhaupt aus dem

[1]) Ber. 1879, 654.
[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, 105.
[3]) E. Salkowski, das. 9, 229.

Digitized by Google

Eiweiss und nicht aus den mit der Nahrung eingeführten aromatischen Substanzen hervorgeht, der pankreatischen Fäulniss von Albuminstoffen im Darmkanale ihre Entstehung verdankt. Vor noch nicht langer Zeit konnte man für das Vorkommen der Hippursäure im Harne des Menschen und der Fleischfresser selbst bei ausschliesslicher Fleischnahrung keine befriedigende Erklärung finden. Nachdem jedoch E. und H. Salkowski[1]) nachgewiesen hatten, dass nicht hydroxylirte aromatische Säuren und zwar Homologe der Benzoësäure, die Phenylessig- und Phenylpropionsäure, ein constantes Produkt der Eiweissfäulniss sind, so konnte man mit Berechtigung annehmen, dass diese Säuren sich stets im Darmkanale durch Zerfall des Eiweisses während des Lebensprocesses bilden und so zur Quelle der Hippur-, resp. Phenacetursäure werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. H. Salkowski unternahm ich die Aufgabe, die künstliche Bildung der Phenacetursäure und die Untersuchung ihrer Derivate durchzuführen. Zur Darstellung der Phenacetursäure bediente ich mich derselben Methoden, welche auch zur Synthese der Hippursäure geführt haben. Die Hippursäure ist nun auf verschiedenem Wege von Dessaignes[2]), Jazukowitzsch[3]), Curtius[4]) und Baum[5]) erhalten worden. Die synthetischen Versuche nach den Methoden von Dessaignes (Erhitzen von Phenylessigsäure und Glycocoll auf 160°) und von Jazukowitzsch ergaben, wie ich schon mitgetheilt[6]), ein negatives Resultat, wohl aber gelang die Synthese nach den Methoden von Curtius und Baum.

Synthese der Phenacetursäure nach Curtius.

Dieselbe besteht in der Einwirkung von Säureanhydrid auf Glycocoll:

[1]) Ber. 1879, 107 u. 648. Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, 491
[2]) Ann. Chem. 87, 225.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 466.
[4]) Ber. 1884, 1662.
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, 465.
[6]) Ber. 1887, 81.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2-CO \\ C_6H_5-CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} NH_2-CH_2-CO_2H \\ NH_2-CH_2-CO_2H \end{matrix} =$$

$$2(C_6H_5-CH_2-CO)-NH-CH_2-CO_2H + H_2O.$$

Das Phenylessigsäureanhydrid wurde nach den Angaben von Anschütz[1]) aus Phenylessigsäurechlorid und phenylessigsaurem Silberoxyd gewonnen. Zur Darstellung des Phenylacetylchlorides verfuhr ich in der Weise, dass ich zu der im Fractionskolben abgewogenen Menge Phosphorchlorid die äquivalente Menge Phenylessigsäure schüttete und den Kolben sogleich mit Kühler und Vorlage, an welche sich noch zwei Woulff'sche Flaschen anschlossen, verband. Die Einwirkung beginnt sofort, indem das Gemenge sich verflüssigt und Chlorwasserstoff in Strömen entweicht. Nachdem alle Salzsäure durch schwaches Erwärmen ausgetrieben war, wurde die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck destillirt. Die Ausbeute beträgt 77 %—81 % der theoretischen Menge. Das so gewonnene Phenylacetylchlorid wurde in der fünffachen Menge wasserfreien Benzols gelöst und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge phenylessigsauren Silberoxydes mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Beendigung der Reaction erkennt man leicht, wenn man einige Tropfen der Benzollösung im Paraffinexsiccator verdunsten lässt: es hinterbleiben die strahlig gruppirten Nädelchen des Anhydrides. Die Benzollösung wurde sodann in einen zweiten Kolben filtrirt, sehr fein gepulvertes Glycocoll zugesetzt und hierauf 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs schwach gelbliche Benzollösung färbte sich zusehends dunkler und wurde zuletzt dunkelbraun. Das Benzol wurde sodann rasch verjagt, der Rückstand im Vacuum getrocknet und die Masse mit trocknem Aether ausgezogen. Der extrahirte Rückstand wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und verdunsten gelassen. Die Phenacetursäure schied sich in den charakteristischen zusammengelegten Blättchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden

[1]) Ber. 1887, S. 1389.

Digitized by Google

punkt 142° zeigen. Die Ausbeute an Phenacetursäure ist eine sehr geringe, indem das bei der Reaction sich bildende Wasser die Rückbildung von Phenylessigsäure aus dem Anhydrid verursacht.

Synthese nach Baum.

Die Synthese der Phenacetursäure nach den Angaben von Baum ergab, wie ich bereits mitgetheilt[1]), eine sehr geringe Ausbeute, indem die Reaction des Phenylessigsäurechlorids gegen das Lösungswasser des Glycocolls mit starker Wärmeentwicklung verbunden ist und dadurch die Zersetzung des grössten Theiles des Säurechlorids in Phenylessigsäure veranlasst. Es gelang mir, nachdem ich das Verfahren in nachstehender Weise abgeändert hatte, die Ausbeute an Phenacetursäure bis auf 30% — 50% der theoretischen Menge zu erhöhen. Das Phenylessigsäurechlorid (15,5 Grm.) wurde durch eine Kältemischung von Kochsalz und Schnee oder fein zerstossenem Eis auf -15° abgekühlt und in kleinen Antheilen in eine gesättigte, stark alkalisch gemachte, durch Schneewasser gekühlte Glycocolllösung, enthaltend 8 Grm. Glycocoll, eingetragen. Nach jeder Eintragung wurde die Lösung tüchtig geschüttelt und sogleich wieder in die Kältemischung getaucht. Man hat sonach nur Sorge zu tragen, dass keine bemerkbare Erwärmung eintritt. Das Reactionsgemisch wurde in Natronlauge (16 Grm. NaOH) gelöst, die Lösung eingeengt und durch Salzsäure zersetzt. Das ausgefällte Säuregemisch von Phenylessig- und Phenacetursäure wurde getrocknet und hierauf mit Aether ausgezogen, wodurch die Phenylessigsäure in Lösung geht, die in trocknem Aether fast unlösliche Phenacetursäure als Rückstand bleibt. Derselbe wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schiesst die Phenacetursäure in weissen, zusammengelegten Blättchen an. Die syn-

[1]) Ber. **1887**, 81.

Digitized by Google

thetische Phenacetursäure ist mit der natürlichen, aus den Fütterungsversuchen erhaltenen Säure vollkommen identisch; sie wurde auch zur Darstellung der übrigen Derivate als Ausgangsmaterial benutzt. Aus Alkohol und Essigäther krystallisirt die Phenacetursäure in würfelähnlichen Krystallen, welche bei 143° schmelzen und, auf 190°—200° erhitzt, vollständig zersetzt werden. Sie ist sehr schwer löslich in reinem Aether, schwer löslich in kaltem Wasser und heissem Benzol, ziemlich schwer in heissem Chloroform, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther. In Wasser ist die Phenacetursäure jedoch erheblich leichter löslich, als Hippursäure. 1 Thl. Phenacetursäure löst sich in 136 Thln. Wasser von 11°—12°.[1])

Die Analyse[2]) ergab die Werthe:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C	62,18	61,80
H	5,76	6,03
N	7,25	7,35

Ferner wurde noch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[3]) ausgeführt, um die Anwendbarkeit dieser Methode zu erproben, und hierbei folgende Zahlen erhalten:

0,2715 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,02084 Grm. N = 7,67% N.

Die krystallographische Untersuchung der Phenacetursäure, welche Hr. F. Stöber unter Leitung des Hrn. Prof. O. Mügge im mineralogischen Institute der hiesigen Akademie auszuführen die Güte hatte, ergab:

---

[1]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 161.

[2]) Ber. 1887, 81.

[3]) Die Kjeldahl'sche Methode wurde mit der Wilfarth'schen Modification (Fresenius, Quantitat. Analyse, 2, S. 731) angewandt und hierbei sehr gute Resultate erzielt. Da die zu analysirenden Substanzen sehr stickstoffreich sind, so wurde denselben noch 0,5—1 Grm. chemisch reiner Traubenzucker zugesetzt und solange mit Schwefelsäure und Quecksilberoxyd erhitzt, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden, was nach 6—8 Stunden der Fall war. Als Titerflüssigkeiten wurden $^1/_{10}$ Normallösungen angewandt.

Digitized by Google

Axenverhältniss a : b : c = 0,85000 : 1 : 2,34000.

Die benutzten Fundamentalwinkel sind:

$$111 : 1\bar{1}1 = 79°\,34'\,40''$$
$$111 : \bar{1}11 = 92°\,1'\,57''.$$

Folgende Formen sind beobachtet (Fig. 1, s. Tafel):

P(111), OP(001).

Die Krystalle sind dick tafelartig nach OP und meistens in der Ebene OP mit einander in paralleler Stellung verwachsen, so dass dieselben ein sanduhrförmiges Aussehen erhalten. (Fig. 2.) Die Flächen der Pyramide zeigen in der Regel starken Glasglanz. Die Fläche von P(111) grob gestreift parallel der Randkante, daher die gemessenen Winkel dieser Kante bis 1° von den berechneten abweichend; an einem gut ausgebildeten Krystalle wurde gemessen:

$$111 : 11\bar{1} = 31°\,13', \text{ (ber. } 31°\,19'\,48'').$$

Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit geht parallel $\infty\breve{P}\infty$ (100): es wurde gemessen: 111 : 100 = 135° 58', (ber. 136° 0' 59''). Ausser dieser Spaltbarkeit ist noch eine andere parallel OP (001) vorhanden, welche indes viel weniger vollkommen ist. In optischer Beziehung genügt die Substanz allen Bedingungen der rhombischen Symmetrie. Die Verticalaxe $\dot{c}$ ist die Axe der kleinsten, die Makroaxe $\breve{b}$ diejenige der mittleren, die Brachyaxe $\breve{a}$ diejenige der grössten optischen Elasticität; die optischen Axen liegen demnach im brachydiagonalen Hauptschnitte. Die spitze Bisectrix ist die Brachyaxe; die Doppelbrechung also negativ. Da die völlig durchsichtigen Krystalle sehr klein, die grösseren aber immer trübe sind, so konnte der Axenwinkel nicht gemessen werden. Die optischen Axen erscheinen in Blättchen parallel 001 bei Objectiv Nr. 7 Hartnack am Rande des Gesichtsfeldes.

Als die beim Umkrystallisiren der Phenacetursäure aus Wasser erhaltenen Mutterlaugen eingedampft wurden, um die noch gelöst gebliebene Säure zu gewinnen, schieden sich jedoch nicht mehr die dicht aneinander liegenden Blättchen der Phenacetursäure aus, sondern warzenförmige Krystallgruppen. Wird die Mutterlauge sehr stark eingeengt, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dicken, schleimigen Brei. Derselbe ist ein Gemenge von Phenacetursäure mit einer anderen stickstoffhaltigen Säure. Die Trennung der beiden Säuren wurde durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol bewirkt, wobei sich die den grössten Theil des Gemenges ausmachende Phenacetursäure am Rande des

Digitized by Google

Krystallisationsgefässes ansetzte. Durch weiteres oftmaliges Umkrystallisiren aus 20procent. Weingeist konnte noch der Rest der sich zuerst abscheidenden Phenacetursäure entfernt werden. Die Säure zeigt zuletzt den Schmelzpunkt 173°—174° und krystallisirt in sehr dünnen Blättchen, welche in grösserer Menge eine lockere, silberglänzende Masse bilden. Die Säure ist unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und wässrigem Alkali. Leider war die erhaltene Menge so gering, dass nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden konnte.

0,11175 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Kjeldahl 0,01375 Grm. N = 12,28% N.

Nun hat Curtius[1]) bei der Wiederholung der Synthese der Hippursäure nach Dessaignes (durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber) neben Hippursäure noch Hippurylamidoessigsäure (β-Säure) und eine stickstoffhaltige Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (γ-Säure) erhalten. Es lag also die Vermuthung nahe, dass auch bei der Synthese der homologen Hippursäure, der Phenacetursäure solche Nebenreactionen auftreten würden und die Existenz der oben erwähnten Säure bestätigte diese Vermuthung vollkommen.

In der That stimmt der gefundene Stickstoffgehalt mit dem einer der Hippurylamidoessigsäure analog zusammengesetzten Säure von der Zusammensetzung:

$$CH_2\begin{cases}NH-[COCH_2NH(COCH_2C_6H_5)]\\CO_2H\end{cases}$$

d. i. einer Amidoessigsäure, in welcher ein Wasserstoffatom im Amid durch das Radical der Phenacetursäure

$$CH_2NH(COCH_2C_6H_5)CO$$

ersetzt ist, überein.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
N	12,39	12,28

Salze der Phenacetursäure.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca.2H_2O$[2]) krystallisirt beim Erkalten seiner heissen Lösung in feinen Nadeln,

[1]) Dies. Journ. [2] 26, 145.

[2]) E. u. H. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 161.

Digitized by Google

sich in 31,56 Thln. Wasser von 11,2°. Es verliert sein Krystallwasser erst beim Erhitzen auf 140°—150°.

Das Silbersalz $C_{10}H_{10}NO_3Ag$[1]) ist ein amorpher, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Das Kupfersalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu.H_2O$[2]) bildet grünlich blaue Blättchen, welche bei 105° wasserfrei werden und sich dabei mehr grünlich färben.

Ueber die Form der Krystalle macht Hr. Stöber folgende Mittheilung:

Die Substanz krystallisirt in monoklinen Blättchen von unregelmässiger Begrenzung und anscheinend durch Spaltbarkeit veranlasstem perlmutterartigen Glanz. Meist ist eine feine Faserung nach drei unter ca. 60° geneigten Richtungen vorhanden; parallel einer derselben erfolgt die Auslöschung und liegt die Ebene der optischen Axen. Die Bisectrix steht fast senkrecht zum Blättchen; die Doppelbrechung ist positiv. Anscheinend $\varrho < v$ bei stark geneigter Dispersion.

Das Bleisalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Pb.H_2O$ wurde dargestellt durch Zusatz von Bleicarbonat zu einer heissen Säurelösung, Kochen der Flüssigkeit durch einige Zeit und Filtriren der noch heissen Lösung. Beim Erkalten krystallisirt es in lang gestreckten Prismen aus.

Das Salz ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

0,5905 Grm. Salz verloren durch Trocknen bei 105° 0,018 Grm. Wasser und gaben beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,290 Grm. $PbSO_4$ = 0,198 Grm. Pb.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Pb.H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,95	3,04
Pb	33,97	33,54

Das Zinksalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Zn$, durch Sättigen der heissen wässrigen Säurelösung mit Zinkcarbonat erhalten, scheidet sich bei langsamem Verdunsten der filtrirten Lösung in rhombenförmigen Platten aus. Es enthält kein Krystallwasser und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

[1]) E. u. H. Salkowski, a. a. O.
[2]) E. u. H. Salkowski, a. a. O.

Digitized by Google

Die Analyse des Salzes gab die Werthe:

0,4375 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren nach sechsstündigem Erhitzen auf 130° 0,001 Grm. Wasser und gaben 0,0805 Grm. ZnO, entsprechend 0,06303 Grm. Zn.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Zn$:	Gefunden:
Zn	14,48	14,41.

Die Krystalle erscheinen in kleinen, anscheinend rhombischen Blättchen, welche auf den ersten Blick den Eindruck einer Combination der Basis (001) mit einer rhombischen Säule (110) von dem Winkel $110 : \bar{1}10 = 70°$ ca. und dem Brachydoma (010) machen. Die an vielen Krystallen angestellten Messungen weisen jedoch nach, dass das Salz höchst wahrscheinlich monoklin krystallisirt. Die Blättchen zeigen dann die Combination $0P$, $+P$, $-P$, $\infty P\infty$; die Symmetrieebene halbirt den spitzen Winkel der anscheinend rhombischen Säule. Es wurde gemessen:

$001 : 111 = 60°$ bis $65°$, ca.

$001 : \bar{1}11 = 80°$ bis $85°$, ca.

Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit geht parallel der Basis; eine andere mit fasrigen, nicht reflectirenden Bruchflächen geht parallel den Kanten $001 : 111$ und $001 : \bar{1}11$. Die Resultate der optischen Untersuchungen weisen auf monokline Symmetrie hin. Die optischen Axen liegen im Klinopinakoid; die Bisectrix c fällt fast zusammen mit der Normale des Blättchens.

Die Aether der Phenacetursäure.

Die Aether der Phenacetursäure gleichen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften denjenigen der Hippursäure. Auch bei ihnen zeigt sich wie bei den Hippursäureäthern die Erscheinung, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalte eine Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt. Sie zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Hippursäureäther und lassen sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren.

Der Phenacetursäuremethyläther $C_{10}H_{10}NO_3.CH_3$ wurde aus Jodmethyl und dem Silbersalze erhalten. Setzt man zu dem mit Methylalkohol zu einem Brei angerührten Silbersalze Jodmethyl, so beginnt schon in der Kälte die Reaction, welche man durch schwaches Erwärmen vollendet.

Digitized by Google

Alkohol aus. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt der Aether in langen, feinen Nadeln heraus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein sind und bei 86,5° schmelzen. Er ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, leicht in warmem Aether und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Aus Wasser scheidet er sich in sternförmig gruppirten, kurzen Nadeln aus.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

1. 0,2015 Grm. gaben 0,4690 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O.
2. 0,1710 Grm. gaben nach Kjeldahl 0,0112 Grm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C	63,77	63,48
H	6,28	6,03
N	6,76	6,52

Herr Stöber, welcher die krystallographische Untersuchung des Aether, sowie auch die aller anderen von mir dargestellten und hierzu geeigneten Verbindungen ausführte, theilte Nachstehendes mit:

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}8161 : 1 : 0{,}7848$.

Die benutzten Fundamentalwinkel sind:

$$110 : 1\bar{1}0 = 78^\circ 26'$$
$$010 : 011 = 51^\circ 52' 30''.$$

Formen:

$\infty P(110)$; $\infty P2(120)$; $\infty \dot{P} \infty(010)$; $\dot{P} \infty(011)$; $0P(001)$.

Die Krystalle (Fig. 3) sind säulenförmig nach der Verticalaxe und zum Theil auch tafelartig nach $\infty \dot{P} \infty(010)$.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die kleinen Krystalle sind gewöhnlich sehr gut ausgebildet, zeigen starken Glasglanz und sind vollkommen durchsichtig.

Die wichtigsten Winkel der Krystalle sind:

Kante:	Gemessen:	Berechnet:
* 110 : $\bar{1}10$	78° 26'	—
* 011 : 010	51° 52' 26''	—
010 : 110	129° 13'	129° 13'
011 : $0\bar{1}1$	76° 16'	76° 15'
010 : 120	31° 32'	31° 29' 44''.

Digitized by Google

In optischer Beziehung genügen die Krystalle den Anforderungen des rhombischen Systems. Das Brachypinakoid ist die Ebene der optischen Axen. Bei Incidenz der Lichtstrahlen senkrecht auf 010 an einem Prisma von 13° 24′ (brechende Kante parallel $\dot{c}$) ergab sich der Brechungsexponent

des parallel $\dot{c}$ schwingenden Strahles = 1,5467
„ „ $\breve{a}$ „ „ = 1,6130.

Berücksichtigt man die Lage der optischen Axenebene, so folgt hieraus, dass $\dot{c}$ die Axe der grössten, $\bar{b}$ diejenige der mittleren und $\breve{a}$ diejenige der kleinsten optischen Elasticität ist. Wegen der Kleinheit der Krystalle war es nicht möglich, eine Platte senkrecht zu $\breve{a}$ oder senkrecht $\dot{c}$ zur Messung des optischen Axenwinkels herzustellen.

Der Phenacetursäureäthyläther $C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$ wurde in derselben Weise, wie der Methyläther dargestellt und krystallisirt in langen, breiten Prismen vom Schmelzpunkt 79°. Er zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie der Methyläther. Die Analyse[1]) ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
C	65,16	64,88
H	6,79	7,02
N	6,33	6,53

Krystallsystem: Rhombisch.

Isomorph mit dem Methyläther.

Axenverhältniss: $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}8197 : 1 : 0{,}7783$.

Fundamentalwinkel:

$$110 : 1\bar{1}0 = 78° 41'$$
$$010 : 011 = 52° 6'.$$

Folgende Formen wurden an Krystallen aus Chloroform beobachtet (Fig. 4):

∞P (110); $\infty \breve{P} \infty$ (010); $\breve{P} \infty$ (011) sehr schmal; $0P$ (001).

An solchen aus Aethylalkohol fehlt das Brachydoma.

Beiderlei Krystalle sind säulenförmig nach (110). Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit ist vorhanden parallel $\infty \breve{P} \infty$ (010); eine ziemlich vollkommene parallel ∞P (110). Alle Flächen, mit Ausnahme von $0P$ zeigen starken Glasglanz; die Reflexe sind bei den aus Aethylalkohol erhaltenen Krystallen ziemlich unsicher, während die aus Chloroform sehr gut reflectiren. Die gemessenen, resp. berechneten Winkel sind folgende:

[1]) Ber. 1887, 81.

Digitized by Google

Kante:	Gemessen:	Berechnet:
* 110 : 1$\bar{1}$0	78° 41′	—
* 010 : 011	52° 6′	—
110 : 011	67° 7′	67° 5′
010 : 110	50° 40′	50° 40′
010 : 001	90° 1′	90° 0′.

Die Ebene der optischen Axen ist wie bei dem Methyläther das Brachypinakoid; die spitze Bisectrix ist die Brachyaxe. Die Verticalaxe ist die Axe der grössten, die Makroaxe diejenige der mittleren und die Brachyaxe diejenige der kleinsten optischen Elasticität. Die Substanz ist also optisch positiv. Der Winkel der optischen Axen wurde in Mandelöl ($n = 1{,}4728$) zu $2Ha = 44° 41'$ (Natriumlicht) gemessen, (schwache Dispersion $\varrho > \nu$); auch die Brechungsexponenten α und γ liessen sich mittelst Incidenz senkrecht $\infty \breve{P} \infty$ (010) messen. Es musste, da bei Benutzung der Fläche (110) als zweiter Fläche des Prismas schon Totalreflexion eintrat, eine künstliche gegen (010) unter 30° 59′ geneigte angeschliffene Fläche benutzt werden. Da das Anschleifen einer künstlichen, richtig liegenden Fläche mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war und die angeschliffene Fläche nur eine mässige Politur annimmt, so können die folgenden Werthe nur als Annäherungen gelten:

$$\alpha = 1{,}5639; \quad \gamma = 1{,}6277. \quad \text{(Natriumlicht.)}$$

Der Normal-Propyläther $C_{10}H_{10}NO_3 . C_3H_7$ wird aus alkoholischer Lösung als strahlig krystallinische Masse erhalten. Aus Wasser krystallisirt der Aether in breiten, rechteckigen Blättern vom Schmelzpunkt 31°. Er verhält sich gegen die üblichen Lösungsmittel wie die beiden anderen Aether.

0,1975 Grm. Substanz gaben nach Kjeldahl 0,01215 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$:	Gefunden:
N	5,96	6,21.

Das Phenacetursäureamid

$$CH_2—NH(COCH_2C_6H_5)CONH_2$$

bildet sich leicht durch Uebergiessen von Phenacetursäuremethyläther (1 Thl.) mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (4—5 Thl.) vom spec. Gew. 0,884 = 36% NH_3 und Stehenlassen in verkorktem Gefässe. Die langen Nadeln des Aethers verwandeln sich nach mehreren Stunden in körnige Aggregate von

Digitized by Google

Krystallblättchen, welche in heissem, stark verdünntem Alkohol gelöst wurden. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das Amid in sechsseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln heraus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 174°. Es ist unlöslich in kaltem Aether und Benzol, schwer löslich in heissem Chloroform und Benzol, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Bei der Analyse wurden die Zahlen gefunden:

1. 0,183 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4183 Grm. CO_2 und 0,110 Grm. H_2O.

2. 0,286 Grm. lieferten nach Kjeldahl 0,04285 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C	62,50	62,32
H	6,25	6,67
N	14,58	14,98.

Die krystallographische Untersuchung ergab:

Anscheinend hexagonale, sechsseitige Blättchen; die Messung der ebenen Winkel derselben unter dem Mikroskope ergab für zwei diametral gegenüberliegende je den Werth: 121° 18′ ca.; daraus folgt für die vier anderen 119° 21′ ca. und $\breve{a} : \breve{b} = 0{,}5693 : 1$. Die Krystalle sind parallel der Richtung, welche den Winkel von 121° 18′ halbirt, öfter gestreckt; senkrecht zu derselben ist eine undeutliche Spaltbarkeit bemerkbar. In optischer Beziehung ist die Substanz zweiaxig; die Trace der optischen Axenebene liegt senkrecht zu der Halbirenden des Winkels von 121° 18′. Die positive Bisectrix tritt senkrecht zu den Blättchen aus; die optischen Axen erscheinen bei Objectiv Nr. 7 Hartnack am Rande des Gesichtsfeldes. Die Auslöschungsrichtungen sind genau senkrecht, resp. parallel zu der erwähnten Halbirenden;

$$\breve{a} = b, \quad \breve{b} = a, \quad \breve{c} = c.$$

Verwendet man zur Darstellung des Amids, wie oben angegeben, sehr starke Ammonflüssigkeit, so ist die Ausbeute eine befriedigende. Aus 1,98 Grm. Methyläther wurden 1,16 Grm. Amid gewonnen; das ist 63% der theoretischen Menge. Bei Anwendung von schwächerem Ammoniak gelingt die Umwandlung des Aethers in Amid bei gewöhnlicher Temperatur nicht, sondern sie bedarf hier einer verhältnissmässig höheren Temperatur, bis gegen 130°. Bei dieser Art des Operirens, welche man im Einschmelzrohre vornimmt, erhält man eine bedeutend schlechtere Ausbeute, indem dann der grösste Theil des Aethers in phenacetursaures Ammoniak übergeht.

Digitized by Google

Phenaceturamidquecksilber.

Trägt man in eine heisse, wässrige Lösung des Amids in Wasser aufgeschlemmtes gelbes Quecksilberoxyd ein und kocht längere Zeit, so löst sich das Quecksilberoxyd allmählich auf. Das Kochen muss so lange fortgesetzt werden, bis ein Tropfen der Lösung, auf dem Objectivglase verdunstet, unter dem Mikroskope nicht mehr die charakteristischen sechsseitigen Blättchen erkennen lässt. Die heiss filtrirte Lösung scheidet dann beim Erkalten einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus, welcher aus mikroskopischen, sehr feinen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen besteht. Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Auch von siedend heissem Alkohol wird sie schwer gelöst. Die Analyse wurde durch Zersetzung der in Alkohol suspendirten Verbindung mit Schwefelwasserstoff ausgeführt. Das ausgefällte Schwefelquecksilber wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Alkohol gewaschen und dann bei 100° getrocknet.

0,416 Grm. der Verbindung gaben 0,1658 Grm. HgS = 0,1428 Grm. Hg.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}N_2O_4)_2Hg$:	Gefunden:
Hg	34,36	34,33.

Nitrophenacetursäure. $CH_2\begin{cases}NH—COCH_2C_6H_4(NO_2)\\CO_2H\end{cases}$.

Bertagnini[1]) hatte zuerst gefunden, dass substituirte Benzoësäuren beim Durchgange durch den Organismus die Umwandlung in substituirte Hippursäuren erleiden. Die von ihm nach der Einnahme von m-Nitrobenzoësäure aus dem Harn isolirte m-Nitrohippursäure erwies sich identisch mit der durch Nitrirung von Hippursäure erhaltenen Säure.

Zur Bereitung von Nitrophenacetursäure trug ich 1 Thl. Phenacetursäure in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,33) und 6 Thln. con-

[1]) Ann. Chem. 78, 100. Jaffé, Ber. 1873, 1673.

Digitized by Google

centrirter Schwefelsäure ein und liess die Lösung eine Stunde in der Kälte stehen. Man giesst sodann die gelb gewordene Flüssigkeit auf Schnee oder fein zerstossenes Eis, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, und filtrirt die ausgeschiedene Säure ab. Die Säure wurde sodann in Ammoniak gelöst, die Lösung stark eingedampft und die nach dem Erkalten fest gewordene Masse mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man saugt die saure Flüssigkeit ab, presst die Säure zwischen Fliesspapier, löst sie in heissem Wasser auf und kocht zur Entfärbung der Lösung einige Zeit mit Thierkohle. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Nitrophenacetursäure in langen, haarfeinen, zugespitzten Nadeln aus. Es wurden so aus 5 Grm. Phenacetursäure 3,5 Grm. Nitrophenacetursäure gewonnen. Sie schmilzt bei 173° und ist nicht löslich in siedendem Benzol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in siedendem Chloroform, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. In Ammoniak und Alkalilauge löst sich die Säure mit gelber Farbe auf.

Analyse:

1. 0,1635 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3025 Grm. CO_2 und 0,06915 Grm. H_2O.

2. 0,2505 Grm. lieferten nach Dumas 26 Ccm. feuchten N bei 759 Mm. und 17° = 0,03015 Grm. N.

3. 0,29675 Grm. gaben nach Kjeldahl 0,03514 Grm. N.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_{10}N_2O_5$		1.	2.	3.
C	50,42	50,50	—	—
H	4,20	4,70	—	—
N	11,77	—	12,05	11,84

Das Silbersalz $C_{10}H_9N_2O_5Ag$ erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes als weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus kurzen Nadeln besteht. Er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in büschelförmig verwachsenen Nadeln aus. Im feuchten Zustande färbt sich das Salz dem Lichte ausgesetzt dunkelbraun, während es trocken vollkommen lichtbeständig ist.

Digitized by Google

0,4425 Grm. Salz, bei 105° getrocknet, gaben beim Glühen 0,139 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_5Ag$:	Gefunden:
Ag	31,23	31,41.

Das Zinksalz $(C_{10}H_9N_2O_5)_2Zn \cdot 2^1/_2H_2O$ wurde durch Kochen der heissen wässrigen Säurelösung mit Zinkcarbonat erhalten. Beim Erkalten des Filtrates scheidet es sich in langen, feinen, oft zusammengewachsenen Nadeln aus, welche ihr Krystallwasser bei 105° verlieren. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Analyse:

1. 0,233 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 105° 0,018 Grm. Wasser.

2. 0,382 Grm. Salz verloren beim Erhitzen auf 130° 0,031 Grm. Wasser und lieferten beim Glühen 0,0525 Grm. ZnO = 0,04214 Grm. Zn.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$(C_{10}H_9N_2O_5)_2Zn \cdot 2^1/_2H_2O$	1.	2.
H_2O	7,70	7,72	8,11
Zn	11,10	—	11,03

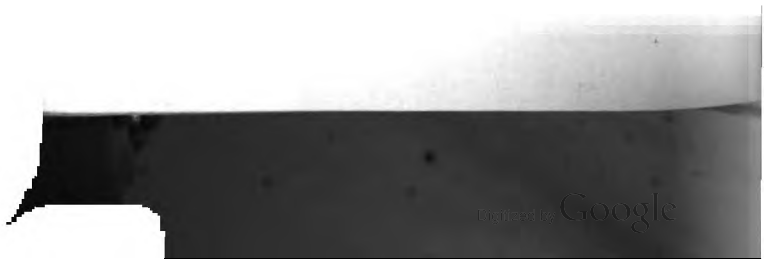
Spaltung der Nitrophenacetursäure.

Um die Frage über die Constitution der Nitrophenacetursäure, d. i. über die Stellung, welche die Nitrogruppe im Benzolkerne eingenommen hatte, zu entscheiden, wurde die Säure mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht. Aus der Lösung scheiden sich dann beim Erkalten lange, feine Nadeln aus, welche bei 150° schmelzen und in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Die Analyse der erhaltenen Substanz, eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, ergab:

0,155 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,01256 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4$:	Gefunden:
N	7,73	8,10.

Es lag somit p-Nitrophenylessigsäure vor und war dadurch erwiesen, dass bei der Nitrirung der Hippur-, resp.


Digitized by Google

Phenacetursäure die Nitrogruppe im Allgemeinen dieselbe Stellung in den mit Amidoessigsäure verbundenen Radicalen Benzoyl oder Phenylacetyl einzunehmen bestrebt ist, wie in den bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die freien Säuren, Benzoë- oder Phenylessigsäure, erhaltenen Derivaten.

Die von der p-Nitrophenylessigsäure abfiltrirte salzsaure Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit feuchtem Silberoxyd dirigirt, vom Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. In der vom Schwefelsilber befreiten Lösung konnte das Glycocoll durch die Reactionen mit Eisenchlorid und unterchlorigsaurem Alkali und Phenol nachgewiesen werden.

Amidophenacetursäure. $CH_2\begin{matrix}NH-COCH_2C_6H_4NH_2\\CO_2H\end{matrix}$.

Zur Darstellung dieser Säure wurde nach den Angaben von Schwanert[1]) Nitrophenacetursäure in gelbem Schwefelammonium gelöst, in die rothgefärbte Flüssigkeit längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, die Lösung auf dem Wasserbade zur Zerstörung des Schwefelammoniums mehrere Male vollständig eingedampft, vom ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt, das Filtrat stark eingeengt und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Amidosäure wurde abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und mehrmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich die Amidophenacetursäure in rhomboidalen Blättchen aus. Wird sie auf 200° erhitzt, so sintert sie unter Schwärzung zusammen ohne zu schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in heissem Wasser und Weingeist, sehr schwer in heissem Aether und Chloroform. Aus Wasser krystallisirt die Säure in kleinen, sehr schön ausgebildeten, wie Doppelspath aussehenden Krystallen.

---

[1]) Ann. Chem. 112, 59.

Digitized by Google

1. 0,1625 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,28125 Grm. CO_2 und 0,0725 Grm. H_2O.

2. 0,24875 Grm. ergaben nach Kjeldahl 0,03206 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C	57,69	57,90
H	5,77	6,07
N	13,46	13,15.

Phenacetylglycolsäure.

Die nächst niedrige Homologe, die Benzoylglycolsäure, wurde von Socoloff und Strecker[1]) durch die Einwirkung von Stickoxyd auf in Salpetersäure vertheilte Hippursäure erhalten. Später fand Gössmann[2]) eine neue Methode in der Reaction des unterchlorigsauren Alkalis gegen Hippursäure. Um die Phenacetylglycolsäure zu gewinnen, schien mir die Darstellungsweise von Gössmann, über welche Conrad[3]) nähere Angaben macht, am geeignetsten. 10 Grm. Phenacetursäure wurden in verdünnter Kalilauge (170 Ccm. Wasser auf 20 Grm. Kalihydrat) gelöst und in die durch Schneewasser gekühlte Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es trat nur eine sehr geringe Stickstoffentwicklung ein. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur bis auf ein kleines Volumen verdunsten gelassen und hierauf mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefällte Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und hierbei der grösste Theil der angewandten Phenacetursäure zurückerhalten. Die Säure wurde abfiltrirt und noch einmal umkrystallisirt. Beim Eindampfen der Mutterlaugen schied sich eine geringe Menge eines Oeles aus, welches in der Kälte bald erstarrte und sich als Phenylessigsäure erwies.

In einem weiteren Versuche, nach der Strecker'schen Methode ausgeführt, wurde gepulverte Phenacetursäure in verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,12) vertheilt und

[1]) Ann. Chem. 80, 43.
[2]) Das. 90, 181.
[3]) Dies. Journ. [2] 15, 241.

Digitized by Google

hierauf Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet. Nach kurzer Zeit trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein, indem gleichzeitig die Säure sich auflöste. Nachdem keine Stickstoffbläschen mehr aufstiegen, wurde aus der erhaltenen grün gefärbten Lösung durch Einleiten von Luft die salpetrige Säure verjagt und die farblose Lösung dann mehrere Male mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, welches in Natriumcarbonat gelöst wurde. Aus der bei gewöhnlicher Temperatur eingedampften Flüssigkeit fällte Salzsäure nur Phenylessigsäure.

Wurde die Phenacetursäure in Wasser vertheilt, und hierauf Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, so begann die Stickstoffentwicklung erst nach längerer Zeit unter gleichzeitiger Auflösung der Phenacetursäure; jedoch auch in diesem Falle konnte nur Phenylessigsäure als Produkt nachgewiesen werden.

Aus diesen beiden letzten Versuchen ergiebt sich, dass die Phenylacetylglycolsäure sehr leicht, schon durch die Gegenwart geringer Mengen freier Mineralsäure in Phenylessigsäure und Glycolsäure gespalten wird und ihre Darstellung nach den eben angeführten Methoden nicht erzielt werden kann.

Ich versuchte nun, die Phenylacetylglycolsäure und Phenylacetylmilchsäure durch die Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Calciumglycolat, resp. Calciumlactat, auf welchem Wege Wislicenus[1]) die Benzoylmilchsäure erhalten hatte, darzustellen.

5 Grm. vollständig trocknes Calciumglycolat wurde mit 6 Grm. Phenylacetylchlorid durch 2—3 Stunden im Paraffinbade auf 110° erhitzt. Die in der Hitze syrupdicke, in der Kälte feste Masse wurde sodann mit Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung ohne Zufuhr von Wärme verdunstet, worauf ein dickflüssiger Rückstand hinterblieb, der nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer strahlig-krystallinischen, in Alkohol leicht, in Wasser unlöslichen Masse erstarrte. Dieselbe wurde in Kalkmilch gelöst, und

[1]) Ann. Chem. **133**, 279.

Digitized by Google

die Lösung nach Entfernung des überschüssigen Kalkes durch Kohlensäure verdunsten gelassen. Sämmtliche Operationen wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Das erhaltene Calciumsalz krystallisirte in haarfeinen, verfilzten Nadeln. Wird die Lösung des Calciumsalzes mit Kupfernitrat versetzt, so fällt bei hinreichender Verdünnung kein Niederschlag heraus; lässt man die Lösung nun über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt ein Kupfersalz in blaugrünen, aus Blättchen bestehenden Krystallwarzen heraus.

Die Analyse des Salzes ergab:

0,279 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,1018 Grm. CuO = 0,0813 Grm. Cu = 29,36% Cu.

Für ein Doppelsalz von phenylessigsaurem und glycolsaurem Kupferoxyd von der Formel: $\begin{matrix} C_6H_5CH_2COO \\ CH_2(OH)COO \end{matrix}\!\!>\!Cu$ würde sich der Kupfergehalt auf 30,14% berechnen.

Versetzt man nun die concentrirte Lösung des Calciumsalzes mit Salzsäure, so fällt ein farbloses Oel aus, das schnell erstarrt. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Die in Blättern krystallisirende Säure hatte den Schmelzpunkt 73°. Das daraus dargestellte Baryumsalz gab analysirt folgende Werthe:

0,7265 Grm. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,42025 Grm. $BaSO_4$ = 0,24715 Grm. Ba.

	Berechnet für $(C_8H_7O_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	33,66	34,04.

Die Säure war also Phenylessigsäure. Zu denselben Resultaten kam ich bei der Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Calciumlactat, und dadurch ist erwiesen, dass durch die Einwirkung des Phenylessigsäurechlorides auf die genannten Calciumsalze nur die Säureanhydride der zur Vereinigung kommenden Säuren entstehen.

Digitized by Google

Physiologischer Versuch.

Um das Verhalten der Phenylessigsäure im menschlichen Organismus zu studiren, nahm ich mehrere Tage hindurch je 3 Grm. phenylessigsaures Natron in wässriger Lösung, der etwas Natriumbicarbonat zugesetzt wurde, um den widerlichen Geschmack der Lösung etwas zu mildern. Da das Salz keine schädliche Wirkung auf den Organismus ausübte, so bewog ich noch mehrere Fachgenossen, sich an dem Experimente zu betheiligen. Der aufgefangene Harn wurde zur Syrupdicke eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung eingeengt, sodann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aetheralkohol extrahirt. Nach Verjagung des Aethers aus dem ätherischen Auszuge wurde der Rückstand mit Kalkmilch erwärmt, der überschüssige Kalk an Kohlensäure gebunden, filtrirt, und das Filtrat durch Thierkohle entfärbt. Aus der eingedampften Lösung des Calciumsalzes schied sich auf Zusatz von Salzsäure nur Hippursäure ab, und konnte nicht die geringste Menge Phenylessigsäure oder Phenacetursäure nachgewiesen werden.

Wenn es auch durch diesen Versuch wahrscheinlich geworden ist, dass die Phenylessigsäure beim Durchgange durch den menschlichen Organismus vollständige Oxydation zu Benzoësäure und dann Umwandlung in Hippursäure erleidet, so kann die endgiltige Entscheidung über diese interessante Thatsache erst erbracht werden, wenn in zwei Versuchen, wovon der eine ohne, der andere mit Eingabe von Phenylessigsäure durchgeführt wird, die während einer bestimmten Zeit im Harne zur Ausscheidung gekommene Quantität Hippursäure ermittelt und somit festgestellt wird, dass das beim zweiten Versuche erhaltene etwaige Plus an Hippursäure der eingenommenen Menge Phenylessigsäure entspricht.

Münster i. W., Juli 1888.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Borsäure;

von

P. Georgievič.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Versuche, deren Ergebnisse im Folgenden niedergelegt sind, wurden unmittelbar durch Betrachtung über die Stellung des Bors im periodischen System der Elemente veranlasst, wo sich dasselbe bekanntlich an der Spitze der Aluminiumgruppe befindet; es besteht da ein scheinbarer Widerspruch, doch wird sich die Kluft wohl glücklich überbrücken lassen.

Erwägt man einerseits, dass in sämmtlichen natürlichen Gruppen Hand in Hand mit abnehmendem Atomgewichte der positive Charakter ebenfalls abnimmt, und andererseits, dass selbst das Aluminiumhydroxyd nur eine schwache Base ist, welche gegenüber den Alkalien und Erdalkalien bereits die Rolle einer allerdings schwachen Säure übernimmt, so wird man von der correspondirenden Borverbindung, der Borsäure, ausgeprägt basischen Charakter noch weniger erwarten dürfen. In dieser Hinsicht kann man sich vorläufig mit der Existenz des Phosphates: BPO_4, eines Sulfates: $B_2(SO_4)_3 . H_2O$ und der dem Brechweinstein ganz analog zusammengesetzten Borverbindung vollauf begnügen.

Einen ferneren günstigen Anhaltpunkt zum Vergleiche bieten die Alkylverbindungen des Bors und Aluminiums, sowohl in Bezug auf ihre Zusammensetzung als auch ihre Eigenschaften.

Auch die lebhaft an die Wirkung der Alkalien erinnernde Bräunung des Curcumapapiers durch Borsäure mag für unsere Frage nicht ganz ohne Belang sein.

Ein höchst gravirendes Argument für die nahe Verwandtschaft, beziehungsweise enge Zusammengehörigkeit des Bors mit dem Aluminium erblicke ich in dem, seitens der Chemiker kaum genügend gewürdigten, zwischen dem Datolith und dem Euklas statthabenden Isomorphismus:

Digitized by Google

$2BeO,\ Al_2O_3,\ 2SiO_2,\ H_2O$ (Euklas)
$2CaO,\ B_2O_3,\ 2SiO_2,\ H_2O$ (Datolith).

Mir war es nun hauptsächlich darum zu thun, aufzuklären, inwiefern sich die Borsäure als Säure bewährt. Die nachstehenden Angaben beziehen sich darauf.

1. Lösungen der Alkalicarbonate sowohl wie der Bicarbonate bleiben durch Borsäure intact: ein Aufbrausen ist nicht zu beobachten. (Obgleich diese Thatsache von der Boraxfabrication her längst bekannt sein muss, findet sie sich dennoch in keinem unserer Lehrbücher erwähnt.)

2. Eine Boraxlösung absorbirt so beträchtliche Mengen vom eingeleiteten Kohlendioxyd, dass die Borsäure wahrscheinlich gänzlich verdrängt wird.[1]) — Ferner wird in Wasser suspendirtes Baryumborat durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas binnen einiger Augenblicke gelöst.

3. Fügt man zu einer Lösung von Kaliumjodid-Kaliumjodat oder von Kaliumjodid-Kaliumnitrit Borsäure, so wird keine Spur Jod frei gemacht.

4. Die durch Fe_2Cl_6 in Acetatlösungen erzeugte dunkelrothe Färbung wird durch Borsäure nicht zum Verschwinden gebracht, ja nicht einmal die violettblaue Färbung des Phenols durch Eisenchlorid.

5. Wird eine Boraxlösung mit gepulvertem Jod (in geringem Ueberschusse) kurze Zeit hindurch im Sieden erhalten, so hat man in der Lösung nur noch freie Borsäure, Natriumjodid und $NaJO_3$. Die Reaction verläuft glatt und quantitativ:

$$3Na_2B_4O_7 + 3J_2 = 5NaJ + NaJO_3 + 6B_2O_3.$$

Dieser — (der von Bolley beobachteten Zersetzung der Ammoniumsalze durch Borax analoge) — Vorgang nimmt bei mittlerer Temperatur einen sehr mässigen Verlauf, und scheint daher besonders geeignet zu sein, um daran Beobachtungen über Reactionsgeschwindigkeit und über den Einfluss der Verdünnung anzustellen. Darauf bezügliche Versuche sollen baldigst in Angriff genommen werden.

---

[1]) Vielleicht verdankt die auf die Erdoberfläche gelangende Borsäure einem ähnlichen Processe ihren Ursprung.

Digitized by Google

Mitgetheilten die Behauptung wagen, dass die in Ostwald's Lehrbuch mit 0,01 angegebene Avidität der Borsäure zu hoch gegriffen sei, um so mehr, da eine Mischung von Natriumacetat mit überschüssiger Borsäure aus keinem der unter 3. angeführten Gemenge Jod abscheidet, während dies doch freie Essigsäure mit der Avidität 0,03 thut.

Budapest, April 1888.

Digitized by Google

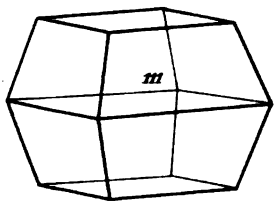


Fig. 1.

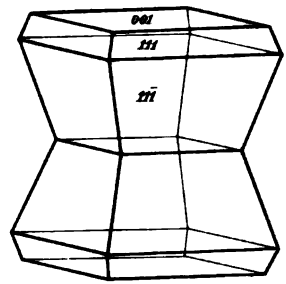


Fig. 2.

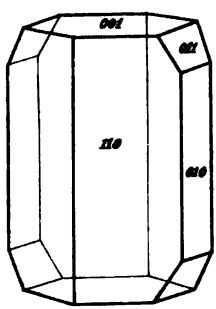


Fig. 4.

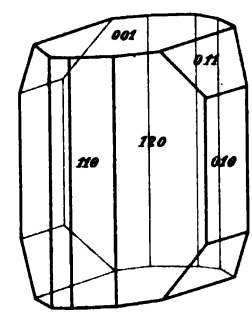


Fig. 3.

E. Hotter.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 3.

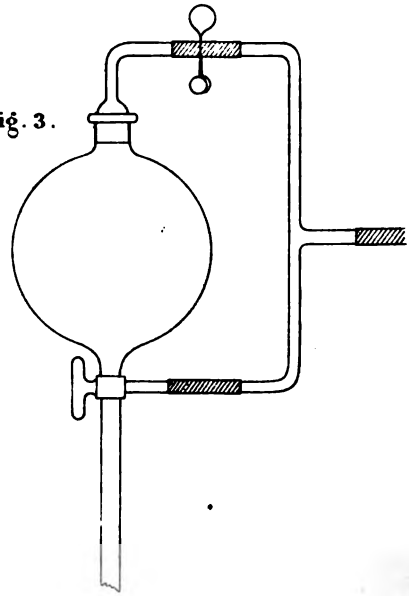
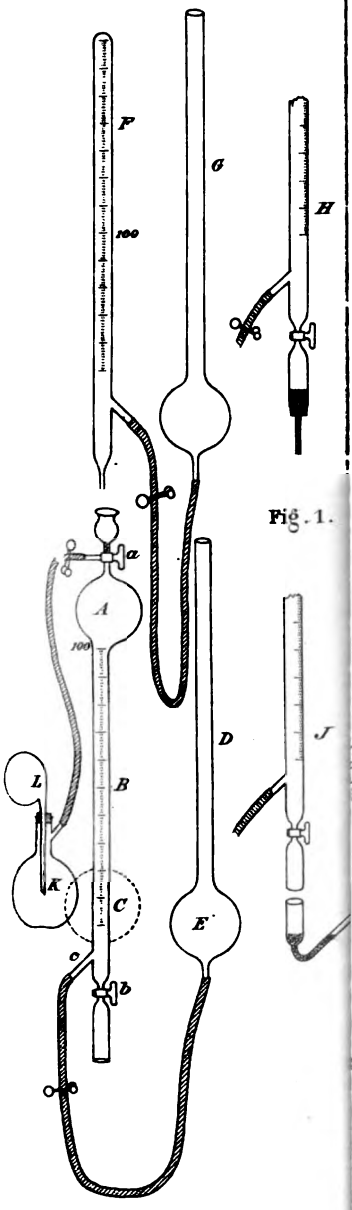
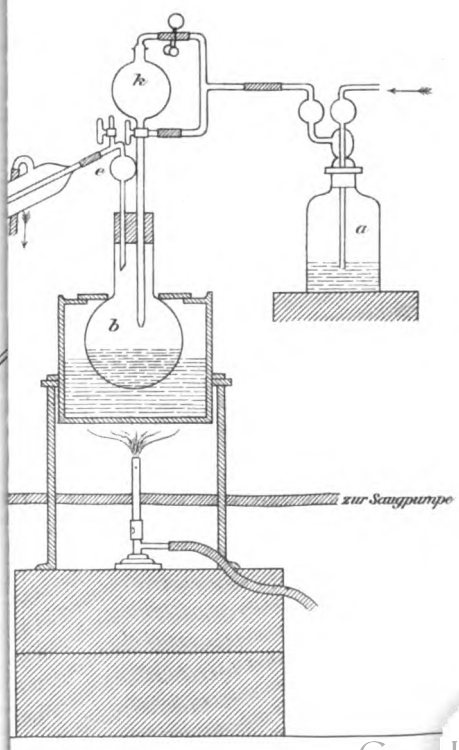


Fig. 1.





Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 3.

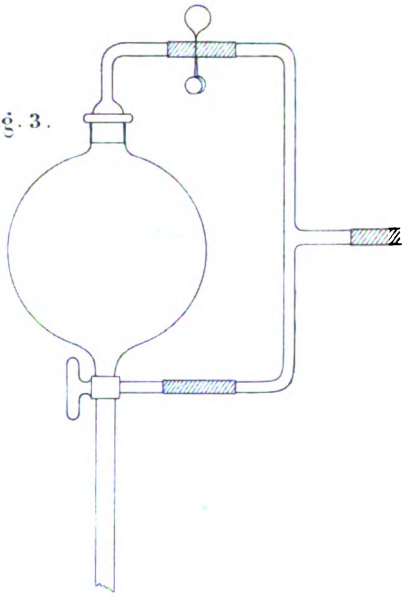
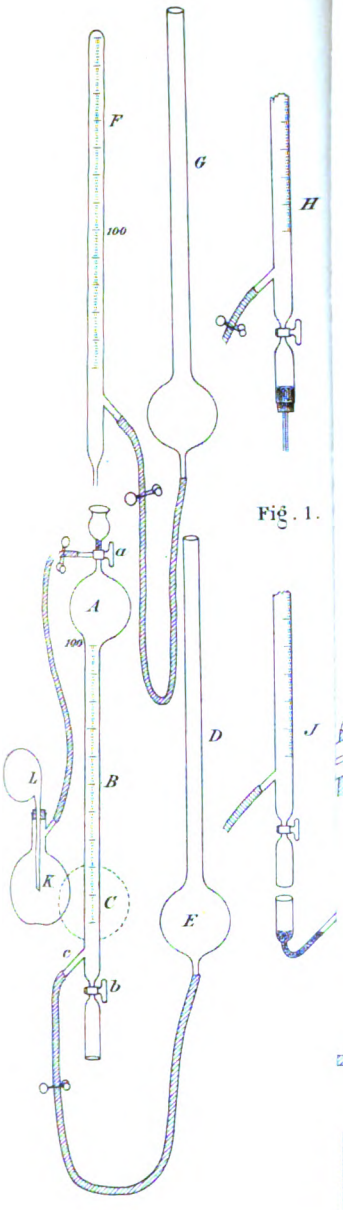
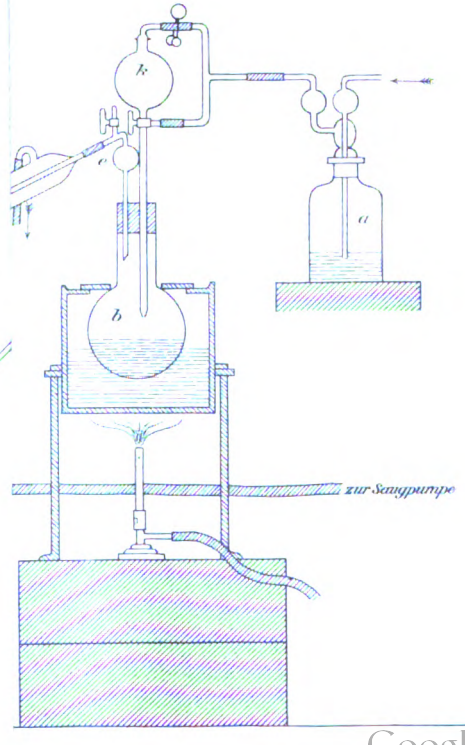


Fig. 1.





Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber Chrysoidin- und Amidophenylen-Harnstoff;

von

Albin Jentzsch.

Im Jahre 1876 stellte O. Witt[1]) durch Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf m-Diamine aromatischer Kohlenwasserstoffe eine neue Reihe prachtvoller, orange bis brauner Farbstoffe, die sogenannten Chrysoidine, dar.

Diese Reaction ist eine ganz allgemeine und für alle m-Diamine charakteristisch. Sie erstreckt sich nicht nur auf die primären, sondern auch auf die secundären und tertiären Diamine. Der Process verläuft dabei nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N{=}N.NO_3 + C_6H_4\begin{cases}NH_2\,(1)\\NH_2\,(3)\end{cases} =$$

$$C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{cases}NH_2\,(1)\\NH_2\,(3)\end{cases} + HNO_3.$$

Während das m-Phenylendiamin eine zweisäurige Base ist, die mit zwei Molekülen Säure gut krystallisirende Salze bildet, giebt das Chrysoidin nur mit einem Molekül Säure krystallisirte Salze. Dieselben lösen sich mit schön gelber Farbe in Wasser. Auf Zusatz von viel concentrirter Säure entstehen carmoisinroth gefärbte Lösungen von zweifach sauren Salzen, die jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können. — Durch Darstellung methylirter, benzylirter und acetylirter Chrysoidine charakterisirte Witt das Chrysoidin als eine Diaminbase.

Während Hofmann[2]) die Ansicht vertrat, die beiden Amidogruppen seien an die beiden Benzolkerne vertheilt:

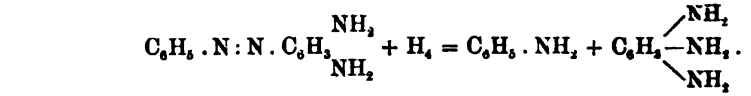
$$NH_2{-}C_6H_4.N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2,$$

zeigte Witt, dass beide Amidogruppen mit ein und demselben Benzolkerne verbunden sind, indem nämlich bei der Reduc-

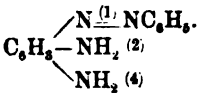
[1]) Ber. 10, 656.
[2]) Das. 10, 213.

Digitized by Google

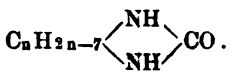
tion mit Zinn und Salzsäure einerseits Anilin, andererseits Triamidobenzol entsteht:



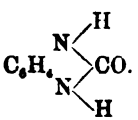
Durch Vergleichung des entstandenen Triamidobenzols mit dem unsymmetrischen (1, 2, 4) Triamidobenzol stellte Witt die Identität beider fest und fixirte somit auch die Stellung der beiden Amidogruppen zu dem doppelt gebundenen Stickstoff. — Die beiden Amidgruppen stehen demnach zu dem Stickstoffatom der Azogruppe in der Parabeziehentlich Orthostellung:



In den Diaminen lässt sich an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff der beiden Amidgruppen Carbonyl einführen, und es entstehen auf diese Weise substituirte Harnstoffe von der Form:



So erhielten z. B. Michler und Zimmermann[1]), indem sie eine Lösung von m-Phenylendiamin in Chloroform mit Chlorkohlenoxyd-Gas behandelten, einen Phenylharnstoff:



Ich versuchte nun einen Harnstoff von ähnlicher Constitution darzustellen, indem ich Chlorkohlenoxyd auf m-Diamidoazobenzol einwirken liess.

Zunächst stellte ich mir das m-Diamidoazobenzol genau nach der Witt'schen Vorschrift dar. Da ich in der Folge grössere Mengen von Chrysoidin gebrauchte, so gewann ich aus dem im Handel vorkommenden salzsauren Chrysoidin eine Quantität reinen Materials auf folgende Weise.

[1]) Ber. 14, 1277.

Digitized by Google

Das käufliche, in grünschillernden, schönen Krystallen (Octaedern) vorkommende salzsaure Chrysoidin wurde mit kochendem Wasser in eine ca. 10 procent. Lösung gebracht. Die heisse Lösung wurde nun langsam und unter stetigem Umrühren des Filtrates in wässrige Ammoniaklösung filtrirt. Es schieden sich alsdann sofort rothbraune Krystalle der freien Chrysoidinbase ab.

Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen. Nachdem ich die Krystalle zuerst aus verdünntem Alkohol (30%), dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt hatte, erhielt ich das Diamidoazobenzol in schönen, gelbrothen Nädelchen, welche die charakteristische halbkreisförmige Krümmung zeigten. Die Reinheit des Produktes wurde durch eine Analyse festgestellt.

Carbonylirtes Diamidoazobenzol: Chrysoidinharnstoff.

Die freie, vollkommen trockene Chrysoidinbase wurde in Chloroform, welches über Chlorcalcium getrocknet war, gelöst. In diese nicht zu concentrirte Lösung leitete ich Chlorkohlenoxyd gasförmig ein. Die Reaction tritt sofort ein und ist eine sehr heftige, indem das Chlorkohlenoxyd unter starker Erwärmung der Masse stürmisch absorbirt wird. Es wurde deshalb nöthig, während des Einleitens zu kühlen, um eine Verdampfung des Chloroforms zu vermeiden. In der Lösung schieden sich braunrothe Flocken ab, die sich nach und nach dunkelbraun färbten. Ich setzte das Einleiten des Chlorkohlenoxyds so lange fort, bis die Lösung damit gesättigt war. Entsprechend der erwähnten Reaction von Chlorkohlenoxyd auf m-Phenylendiamin von Michler und Zimmermann erwartete ich, dass sich der Process hier in ähnlicher Weise nach folgender Gleichung abspielen würde:

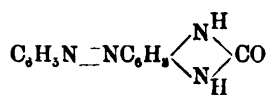
$$2C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NH_2\\NH_3Cl\end{matrix}$$

$$+ C_6H_5N{=}NC_6H_3\begin{matrix}NH\\NH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!CO,$$

Digitized by Google

dass sich also einerseits salzsaures Chrysoidin, andererseits carbonylirtes Chrysoidin gebildet haben würde.

Das Reactionsprodukt wurde abfiltrirt, getrocknet, und die dunkelbraune Masse pulverisirt und mit stark verdünnter Salzsäure tüchtig ausgekocht. Darauf filtrirte man in heisse, mässig concentrirte Salzsäure. Beim Erkalten schieden sich prachtvoll goldgelbe bis rothbraune, glänzende Krystallblättchen aus, vermischt mit leicht erkennbaren, octaedrischen Krystallen von salzsaurem Chrysoidin. Die Hauptmasse des letzteren blieb jedoch im Filtrat gelöst. — Um beide Körper zu trennen, löst man das Krystallgemisch in Alkohol und versetzt heiss mit Ammoniak, wodurch beide Körper in die entsprechenden freien Basen übergeführt werden, die sich in goldgelben Nädelchen abscheiden. Dieselben wurden abfiltrirt und darauf mit Chloroform digerirt. Die freie Chrysoidinbase löst sich sehr leicht, während der Chrysoidinharnstoff ungelöst bleibt. Letzterer wurde darauf, nachdem er durch Filtration von der Chrysoidinlösung getrennt worden war, zur weiteren Reinigung in heissem Alkohol suspendirt und bis zur Lösung mit Salzsäure versetzt: es schied sich dann beim Erkalten das salzsaure Salz des Harnstoffderivates in schönen goldgelben Krystallblättchen ab. Diese wurden abfiltrirt und schliesslich nochmals mit verdünntem Alkohol und etwas Salzsäure in ziemlich verdünnte Lösung gebracht. Die Lösung wurde kochend mit wässrigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, worauf sich prachtvolle goldgelbe Krystallblättchen abschieden, die sich bei ihrer Verbrennung mit chromsaurem Blei als der gesuchte Harnstoff von der Constitution:



erwiesen.

Der Chrysoidinharnstoff ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Er schmilzt noch nicht bei 300°.

1. 0,3336 Grm. Substanz gaben bei 14° und 748 Mm. Ba. 68,4 Ccm. N, entsprechend 23,73% N.

Digitized by Google

2. 0,2160 Grm. Substanz gaben 0,0812 Grm. H_2O und 0,5175 Grm. CO_2, entsprechend 4,18 % H und 65,33 % C.

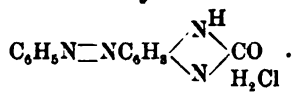
	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O$:
C	65,33 %	65,55 %
H	4,18 „	4,20 „
N	23,73 „	23,53 „

Einige Proben des mit Chlorkohlenoxyd gefällten Rohproduktes liess ich mehrere Tage in der mit Chlorkohlenoxyd gesättigten Chloroformlösung stehen und entdeckte alsdann fast gar kein Chrysoidin mehr darin. Es musste demnach eine weitere Reaction des Chlorkohlenoxyds auf das rückwärts gebildete salzsaure Chrysoidin stattgefunden haben. Zur Bestätigung dieser Thatsache behandelte ich fein gepulvertes salzsaures Chrysoidin mit einer stark mit Chlorkohlenoxyd gesättigten Chloroformlösung. Nach mehreren Tagen wurde das Chloroform abgedampft, und der Rückstand aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Es resultirten alsdann reichlich Krystalle des salzsauren Harnstoffs neben noch unverändert gebliebenem salzsaurem Chrysoidin. — Es empfiehlt sich daher nach dem Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die Lösung der freien Chrysoidinbase in Chloroform, die Reactionsmasse mehrere Tage stehen zu lassen, man erhält alsdann nur noch sehr wenig salzsaures Chrysoidin zurückgebildet.

Da die elektronegative Carbonylgruppe CO die säurebindende Kraft der beiden Amidgruppen bedeutend vermindert, so ist auch bei den Salzen des Chrysoidinharnstoffs die Säure nur sehr lose an die Base gebunden. Es zerlegen sich daher die Salze des Chrysoidinharnstoffs bei anhaltendem Kochen mit Wasser vollständig, indem die Säure abgespalten wird. Es müssen deshalb die Salze stets unter Zusatz eines kräftigen Ueberschusses der betreffenden Säure dargestellt werden.

Digitized by Google

Salzsaurer Chrysoidinharnstoff.



Löst man die reine Base in kochender, verdünnter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten schöne goldgelbe Blättchen des salzsauren Chrysoidinharnstoffs ab.

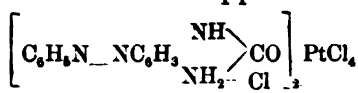
Das Salz ist schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol, unlöslich in Aether.

Zur Analyse wurden die Krystalle im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

0,4218 Grm. Substanz gaben 0,2287 Grm. AgCl, entsprechend 13,11 % Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_4O)_2HCl$:
Cl	13,11 %	12,93 %.

Das Platindoppelsalz:

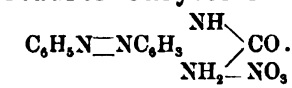


scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, welche mit wässrigem Platinchlorid versetzt war, beim Erkalten in derben, rothbraunen Krystallblättchen ab.

1. 0,4709 Grm. Substanz gaben 0,1044 Grm. Pt, entsprechend 22,17 % Pt.
2. 0,310 Grm. Substanz gaben 0,0666 Grm. Pt, entsprechend 22,13 % Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $[C_{13}H_{11}N_4OCl]_2PtCl_4$:
Pt	21,92 %	22,17 %
	—	22,13 „

Salpetersaurer Chrysoidinharnstoff.



Aus der alkoholischen, heiss mit Salpetersäure versetzten Lösung des Harnstoffs krystallisirt das salpetersaure Salz in

Digitized by Google

prachtvollen, goldgelb glänzenden Krystallschuppen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung.

1. 0,4534 Grm. Substanz gaben 0,1541 Grm. H_2O, entsprechend 3,77 % H und 0,8603 Grm. CO_2, entsprechend 51,74 % C.

2. 0,1374 Grm. Substanz gaben bei 18,75° und 757,5 Mm. Ba. 28,1 Ccm. N, entsprechend 23,63 % N.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_4O)HNO_3$:
H	3,77 %	3,32 %
C	51,74 „	51,83 „
N	23,63 „	23,25 „ .

Schwefelsaurer Chrysoidinharnstoff.

Das schwefelsaure Salz konnte nicht so schön krystallisirt erhalten werden, wie die anderen Salze. Es schied sich aus den mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösungen des Chrysoidinharnstoffs immer gallertartig ab und gab getrocknet ein gelbrothes Pulver, welches sich sehr schwer in Wasser, besser in Alkohol löste.

Behandlung des Chrysoidinharnstoffs mit Salzsäure im geschlossenen Rohre.

Eine Quantität des Chrysoidinharnstoffs oder des salzsauren Salzes desselben wurde mit schwach rauchender Salzsäure in eine dickwandige Glasröhre eingeschmolzen und 8 Stunden lang auf ca. 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein Gas, welches sich beim Auffangen unter Kalkwasser als Kohlensäure erwies. Im Rohre blieb eine schwärzlich braune Masse zurück. Die Zerlegung musste in der Weise vor sich gegangen sein, dass sich zunächst die Carbonylgruppe in Form von CO_2 abspaltete, und salzsaures Chrysoidin zurückgebildet wurde, welch letzteres sich alsdann unter dem weiteren Einflusse von Salzsäure, durch Spaltung der Azokettung $-N=N-$ weiter zerlegte; denn die Bildung von Phenol war nachzuweisen.

Digitized by Google

Diese Annahme bestätigte ich, indem ich Chrysoidin ebenfalls mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzte. Ich erhielt dabei dieselbe schwärzlich braune Masse wie beim Behandeln des Chrysoidinharnstoffs mit Salzsäure. — Beide Reactionsprodukte, sowohl das aus dem Chrysoidinharnstoff, als auch das aus dem Chrysoidin erhaltene wurden mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillat konnten dann in beiden Fällen grosse Mengen von Phenol nachgewiesen werden. Die Retortenrückstände bildeten jedesmal eine braunrothe Masse. Witt giebt in seiner angeführten Abhandlung an, dass das rückständige Produkt wahrscheinlich identisch sei mit dem durch Oxydation des entsprechenden Triamidobenzols entstehenden. Es gelang mir jedoch nicht den Körper zu fassen, ich konnte nur die Uebereinstimmung der Eigenschaften des durch Spaltung des Chrysoidins entstandenen Körpers mit dem, welchen ich bei der Spaltung des Chrysoidinharnstoffs erhielt, constatiren.

Spaltung des Chrysoidinharnstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

In den Azoverbindungen wird bekanntlich die Azogruppe $-N=N-$ durch nascirenden Wasserstoff unter Bildung von zwei Amidogruppen gespalten. Bei dem Chrysoidin müsste demnach die Spaltung so vor sich gehen, dass einerseits Anilin, andererseits Triamidobenzol gebildet würde:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N{=}{=}NC_6H_3\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array} \\ \quad + H_2 \quad + H_2 \\ \hline = C_6H_5 - NH_2 + NH_2 - C_6H_3\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array} \end{array}$$

Anilin Triamidobenzol.

Witt schreibt über seine dahin gehenden Versuche: „Die Anwendung milder Reductionsmittel wie z. B. Zinkstaub und Essigsäure scheint zur Bildung von Hydrazokörpern zu führen. Es entstehen hellgelbe Lösungen, die

Digitized by Google

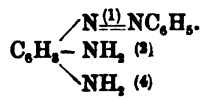
begierig Sauerstoff, unter theilweiser Rückbildung von Chrysoidin, verschlucken. Dagegen führt die energische Einwirkung von Zinn und Salzsäure zur endgiltigen Spaltung der Azogruppe. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte, durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite, alkalisch gemachte Lösung gab bei der Destillation eine milchige Flüssigkeit, aus der durch wiederholte Destillation, durch Abheben des sich ausscheidenden Oeles und Rectification nahezu die theoretische Menge von Anilin erhalten werden konnte, welches durch den Siedepunkt und die üblichen Reactionen als solches erkannt wurde. Eine Probe des zur Bereitung des Chrysoidins verwandten Anilins versiedete genau innerhalb derselben Temperaturgrenzen. Das in der Retorte gebliebene Produkt zeigte die folgenden Reactionen:

1. Es bräunte sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Abscheidung eines neuen, basischen, in verdünnter Säure mit rothbrauner Farbe löslichen Farbstoffes.

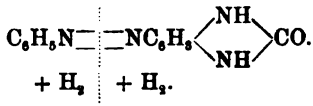
2. Die angesäuerte Lösung lieferte beim Zufügen eines beliebigen Oxydationsmittels, wie Eisenchlorid, Salpetersäure, Natriumnitrit, Kaliumchromat, unter charakteristischer Rothfärbung denselben Farbstoff.

Da eine Abscheidung der freien, in obiger Flüssigkeit offenbar enthaltenen Base an der grossen Oxydirbarkeit derselben scheiterte, so wurde versucht, durch Vergleichung der obigen Reactionen mit denen auf anderem Wege erhaltener Basen, die Natur des zweiten Reactionsproduktes des Chrysoidins festzustellen. Es hat sich dabei ergeben, dass beim Phenylendiamin keine der obigen Reactionen zutraf. Dagegen zeigte eine Lösung von Triamidobenzol, die ich mir durch Reduction des aus Acetanilid durch Nitrirung erhaltenen Binitroanilins dargestellt hatte, eine völlige Uebereinstimmung des Verhaltens. Da nun das erhaltene Triamidobenzol seiner Constitution zufolge die drei Amidgruppen nur in der unsymmetrischen (1. 2. 4.) Stellung enthalten kann, so ist durch die obige Uebereinstimmung auch für das Chrysoidin die 1. 2. 4. Stellung der Azogruppe und der beiden Amidgruppen erwiesen:

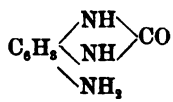
Digitized by Google



Diesen Versuchen Witt's analog war zu erwarten, dass der von mir dargestellte Chrysoidinharnstoff durch nascirenden Wasserstoff in folgender Weise zerlegt werde:

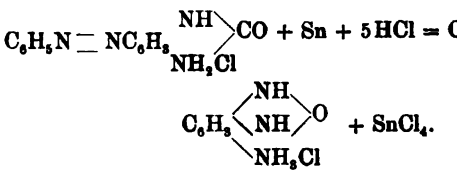


Es musste sich also einerseits Anilin, andererseits ein Körper von der Constitution:



bilden. — Gelang es mir, diesen Körper zu fassen und zu charakterisiren, so war damit unzweifelhaft festgestellt, dass die beiden Amidgruppen im Chrysoidin an ein und demselben Benzolkern angelagert sind.

Um unnöthige Ueberschüsse an Zinn und Salzsäure zu vermeiden, wendete ich die durch folgende Zersetzungsgleichung angezeigten Gewichtsmengen der einzelnen Reagentien an; also auf 1 Mol. Chrysoidinharnstoff 5 Mol. Salzsäure und 1 At. Zinn:



Ich trug 100 Grm. des dargestellten Chrysoidinharnstoffs nach und nach in einen Kolben ein, in welchem 50 Grm. Zinn mit 250 Grm. concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,2) bis zur Wasserstoffentwicklung erhitzt war. — Die orange Färbung des Chrysoidinharnstoffs verschwindet sofort. Später tritt allerdings wieder eine Braunfärbung der Lösung ein, die jedoch nicht durch die Farbe des Chrysoidinharnstoffs bedingt ist, sondern von der Oxydation der

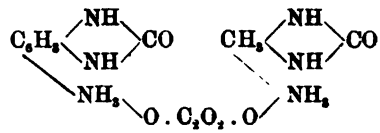
Digitized by Google

entstandenen Amidoprodukte herrührt. — Nachdem der Chrysoidinharnstoff eingetragen war, wurde noch eine Zeit lang erhitzt, und darauf die salzsaure Lösung ganz eingedampft. Dieses ist nöthig, um das vollständige Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff zu ermöglichen. Der Rückstand wurde in viel heissem Wasser gelöst, und in die immer warm gehaltene Lösung ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis alles Zinn ausgefällt war. Das Eindampfen des Filtrates vom Schwefelzinn, welches eine vollständig farblose Lösung bildet, bewirkte ich, um die Oxydation möglichst zu vermeiden, nicht in einer Schale, sondern in einem Kolben unter stetigem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Es konnte jedoch trotzdem eine Braunfärbung der Lösung nicht verhindert werden.

Der krystallisirende Rückstand musste aus salzsaurem Anilin und aus salzsaurem Amidophenylenharnstoff bestehen.

Zur Entfernung des Anilins wurde der krystallinische Rückstand mit Wasser gelöst und mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Das so entstandene freie Anilin wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Nachdem alles Anilin abdestillirt war, was durch die Anilinreaction mit Chlorkalklösung leicht zu controliren ist, wurde die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit zur Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure versetzt, und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt. Zum Filtrat wurde nun, um das salzsaure Salz der Base zu gewinnen, soviel Chlorbaryum zugesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelsäure gerade noch eine schwache Trübung zeigte. Das salzsaure Salz konnte aber aus der wässrigen Lösung nicht gut krystallisirt erhalten werden. Es wurde deshalb die Lösung kochend heiss mit oxalsaurem Ammon versetzt und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann das oxalsaure Salz des neuen Körpers ab. Zur Reinigung wurde dasselbe mit etwas Thierkohle in concentrirter wässriger Lösung gekocht und filtrirt. Aus dem jetzt nur noch schwach bräunlichen Filtrat scheidet sich nun beim Erkalten das oxalsaure Salz der gesuchten Verbindung:

Digitized by Google



in fast ganz weissen, meist kuglig zusammengeballten, mikroskopischen Nädelchen ab.

Das Salz ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Die Verbrennung gab folgende Resultate:

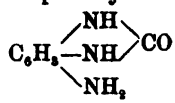
1. 0,1627 Grm. Substanz gaben 0,0651 Grm. H_2O und 0,2935 Grm. CO_2; dies entspricht 4,38 % H und 49,44 % C.

2. 0,1543 Grm. Substanz gaben 0,0615 Grm. H_2O und 0,2806 Grm. CO_2; dies entspricht 4,43 % H und 49,59 % C.

3. 0,1090 Grm. Substanz gaben bei 19° und 753 Mm. B. 21,2 Ccm. N, entsprechend 22,1 % N.

	Gefund.:		Berechn. f. $(C_7H_7N_3O)_2 . \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$:
H	4,38 %	4,43 %	4,12 %
C	49,44 „	49,59 „	49,49 „
N	22,1 „	—	21,7 „

Der Amidophenylenharnstoff:



lässt sich aus dem oxalsauren Salz leicht darstellen, sobald man dasselbe in heisser Salzsäure löst und dann mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt. Beim Erkalten scheiden sich alsdann Krystallblättchen der freien Base aus, die aus Wasser umkrystallisirt, in prachtvollen, glänzenden, meist lanzettförmigen, fast farblosen Blättchen erhalten wurden.

Der Amidophenylenharnstoff ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. In heissem Alkohol ist er ebenfalls leicht löslich. Beim Erhitzen auf 220° tritt Zersetzung unter Schwärzung der Masse ein.

1. 0,1361 Grm. Substanz gaben 0,0638 Grm. H_2O und 0,2807 Grm. CO_2, entsprechend 5,21 % H und 56,6 % C.

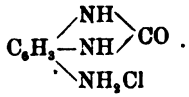
Digitized by Google

2. 0,2654 Grm. Substanz gaben 0,1190 Grm. H_2O und 0,5491 Grm. CO_2, entsprechend 4,99 % H und 56,4 % C.

3. 0,2155 Grm. Substanz gaben bei 14° und 764 Mm. B. 51,0 Ccm. N, entsprechend 28,0 % N.

	Gefunden:		Berechnet für $C_7H_7N_3O$:
H	4,99 %	5,2 %	4,7 %
C	56,62 „	56,40 „	56,4 „
N	28,00 „	28,20 „	28,2 „

Salzsaurer Amidophenylenharnstoff:



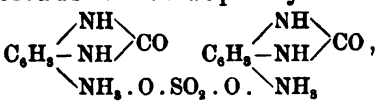
Die freie Base wurde mit absolutem Alkohol in ziemlich verdünnte Lösung gebracht und heiss mit der gerade genügenden Menge Salzsäure versetzt. Das salzsaure Salz schied sich alsdann in weissen, mikroskopischen Nädelchen ab.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und nur sehr unvollkommen löslich in Alkohol.

0,2250 Grm. Substanz gaben 0,1766 Grm. AgCl, entsprechend 19,4 % Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_8N_3OCl$:
Cl	19,4 %	19,14 %.

Schwefelsaurer Amidophenylenharnstoff:



scheidet sich aus der heissen Lösung der freien Base in absolutem Alkohol auf Zusatz der gerade genügenden Menge Schwefelsäure in weissen, mikroskopischen Nädelchen ab. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0,2477 Grm. Substanz gaben 0,1464 Grm. $BaSO_4$; dies entspricht 24,87 % H_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_6O_9S$:
H_2SO_4	24,87 %	24,75 %

Nachdem die Löslichkeitsverhältnisse der Salze des Amidophenylenharnstoffs festgestellt waren, gelang es mir,

Digitized by Google

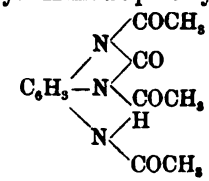
einen andern und zu besserer Ausbeute führenden Weg zur Trennung und Reinigung des Amidophenylenharnstoffs vom Anilin zu finden.

Der entzinnte, eingedampfte, krystallisirte Rückstand, bestehend aus salzsaurem Anilin und salzsaurem Amidophenylenharnstoff, wurde mit absolutem Alkohol heiss digerirt. Das salzsaure Anilin geht in Lösung, während der salzsaure Amidophenylenharnstoff ungelöst bleibt. Darauf wurde filtrirt und mit warmem, absolutem Alkohol ausgewaschen. Der auf dem Filter gesammelte salzsaure Amidophenylenharnstoff wurde mit Wasser gelöst und mit etwas Bleiacetat versetzt. Das Blei wurde alsdann mit Schwefelwasserstoff als Schwefelblei niedergeschlagen und abfiltrirt.

Durch dieses Verfahren wird die Lösung fast vollständig entfärbt, und man vermeidet so die mit grossen Verlusten verbundene Entfärbung mittelst Thierkohle.

Durch kohlensaures Natron wird sodann, wie oben angegeben, die freie Base gefällt und umkrystallisirt.

Ein Triacetyl-Amidophenylenharnstoff:



lässt sich leicht darstellen, sobald man 3 Grm. Amidophenylenharnstoff mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat und 12 Grm. Essigsäureanhydrid 1 bis 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallkuchen. Derselbe wurde mit Wasser ausgekocht, filtrirt und gut mit Wasser ausgewaschen. Der verbleibende Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die Acetylverbindung in feinen, seideglänzenden, weissen Nädelchen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und schmelzen bei 248°.

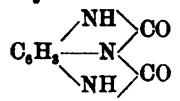
1. 0,2480 Grm. Substanz gaben 0,1037 Grm. H_2O und 0,5175 Grm. CO_2, entsprechend 4,64% H und 56,9% C.

Digitized by Google

2. 0,2521 Grm. Substanz gaben 32,1 Ccm. N bei 10,8° und 750,5 Mm. B.; dies entspricht 15,35 % N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4N_3(COCH_3)_3$:
C	56,90 %	56,73 %
H	4,64 „	4,73 „
N	15,35 „	15,24 „.

Dicarbonyl-Triamidobenzol:



Werden zwei weitere Wasserstoffatome in dem Amidophenylenharnstoff durch die Carbonylgruppe ersetzt, so erhält man einen Körper von obiger Constitution. Man kann denselben auffassen als ein Triamidobenzol, in welchem vier Atome Wasserstoff durch zwei zweiwerthige Carbonylgruppen ersetzt sind, also als Biuret, in welchem drei Atome Wasserstoff durch den dreiwerthigen Benzolrest $(C_6H_3)^{III}$ vertreten werden.

Ich erhielt diese Verbindung auf folgende Weise:

Der Amidophenylenharnstoff wurde mit flüssigem Chlorkohlenoxyd in starkwandige Glasröhren eingeschmolzen und etwa 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Darauf wurde der Röhreninhalt, nach Abtreiben des überschüssigen Chlorkohlenoxyds, mit heissem Wasser digerirt, und der ungelöste Rückstand abfiltrirt. Das Filtrat enthält den bei der Reaction entstandenen salzsauren Amidophenylenharnstoff. Derselbe bleibt nach dem Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbad als schwarzbraun gefärbte Krystallmasse zurück. Um dieselbe zu entfärben, wurde sie mit wenig Wasser aufgenommen, mit etwas Zinnchlorür digerirt, und darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Die nunmehr farblose Lösung wurde darauf mit Natriumcarbonatlösung versetzt, und es schieden sich alsbald die eigenthümlich lanzettförmigen Krystallblättchen des Amidophenylenharnstoffs aus der Lösung ab.

Der ursprüngliche, in Wasser unlösliche Rückstand bestand in schwach bräunlich gefärbten Krystallblättchen,

Digitized by Google

die auch in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Anilin und Säuren unlöslich waren, jedoch sehr leicht löslich in wässrigen Alkalien. Durch Säuren wurden sie aus den alkalischen Lösungen wieder ausgefällt.

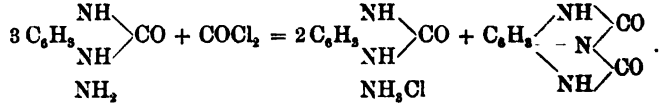
Zur Reinigung wurde der Körper zunächst mit Salzsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit Alkohol wiederholt digerirt. — Die Analyse stimmte mit der Zusammensetzung des Tricarbonyl-Triamidobenzols überein.

1. 0,1518 Grm. Substanz gaben bei 8,5° und 751,5 Mm. B. 15,3 Ccm. Stickstoff, entsprechend 24,01 % N.

2. 0,1285 Grm. Substanz gaben 0,0335 Grm. H_2O und 0,2612 Grm. CO_2, entsprechend 2,89 % H und 55,43 % C.

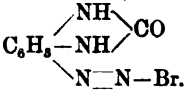
	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9N_3O_3$:
N	24,01 %	24,00 %
H	2,89 „	2,85 „
C	55,43 „	54,85 „.

Die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Durch die weiteren Carbonylgruppen ist der basische Charakter der ursprünglichen Verbindung ganz verloren gegangen; der Körper ist gegen Säuren vollständig indifferent. Die Verbindung zeigt jetzt im Gegentheil den Charakter einer Säure, indem sie, wie oben erwähnt wurde, mit Basen eine in Wasser lösliche Verbindung eingeht, aus welcher sie auf Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden wird.

Diazophenylendiaminharnstoffbromid:



Die Diazotirung des Amidophenylenharnstoffes habe ich auf verschiedene Weise versucht, ohne dass ich direct zu

Digitized by Google

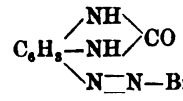
einem zufrieden stellenden Resultate gelangte. — Das schwefelsaure Salz des Amidophenylenharnstoffs wurde in Alkohol sehr fein vertheilt suspendirt, und in die gut gekühlte Mischung ein langsamer Strom von salpetriger Säure eingeleitet. Die Krystallnädelchen des schwefelsauren Salzes verschwanden nach und nach, und an ihre Stelle traten grünlich gefärbte Krystallblättchen. Dieselben Krystalle erhielt ich auch, indem ich das salzsaure Salz auf ganz dieselbe Weise behandelte. Ich gelangte jedoch in keinem Falle zu einem analysenreinen Produkt. Da ich vermuthete, dass die Verunreinigung von noch unverändert gebliebenen Theilchen des suspendirten schwefelsauren, resp. salzsauren Salzes herrührte, versuchte ich, die Diazotirung in wässriger Lösung vorzunehmen. Es wurde zu diesem Zwecke das schwefelsaure Salz des Amidophenylenharnstoffs in Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert. In die mit Eis gut gekühlte Lösung wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure geleitet. Nach längerem Einleiten und Stehenlassen der mit salpetriger Säure gesättigten Lösung schieden sich wiederum schöne, gelbgrüne Krystallblättchen ab, welche abfiltrirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden. — Aber auch der so erhaltene Körper lieferte bei seiner Analyse keine zufriedenstellenden Resultate, die mir über die Zusammensetzung des Körpers Aufschluss gegeben hätten.

Die erhaltenen Krystalle zeigten aber vollkommen die Eigenschaften der Diazokörper; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trat Stickstoffentwicklung ein, und für sich erhitzt, zersetzte sich der Körper unter heftiger Verpuffung.

Da es mir nicht gelang, die Diazoverbindung rein zu erhalten, so war ich bestrebt, ein Derivat derselben darzustellen, um auf diese Weise vielleicht ein analysenreines Produkt zu gewinnen. Ich versuchte zunächst durch Behandeln der Diazoverbindung mit Brom, gelöst in Bromwasserstoffsäure, das Perbromid derselben darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Diazoverbindung in concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst. Beim Zusatz von einigen Tropfen

Digitized by Google

Brom scheidet sich das Diazoperbromid in gelbrothen Krystallnadeln aus, welche abfiltrirt und getrocknet wurden. Das Diazoperbromid ist jedoch nicht beständig, sondern spaltet auch im vollkommen trocknen Zustande Brom ab, indem es nach und nach in das Diazobromid übergeht. Durch Digeriren mit warmem Alkohol wurde die Abspaltung des Broms beschleunigt und so erhielt ich das Diazobromid des Amidophenylenharnstoffs in wohlausgebildeten, gelben Krystallblättchen, welche nach der Analyse folgende Zusammensetzung hatten:



1. 0,4288 Grm. Substanz gaben beim Fällen mit salpetersaurem Silber 0,3314 Grm. AgBr, entsprechend 0,1411 Grm. Br oder 32,89 % Br.

2. 0,2754 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 57,5 Ccm. N bei 19,2° und 755 Mm. B.; dies entspricht 23,61 % N.

3. 0,4387 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0899 Grm. H_2O und 0,5586 Grm. CO_2; entsprechend 2,27 % H und 34,72 % C.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_5N_4OBr$:
Br	32,89 %	33,15 %
N	23,61 „	23,24 „
H	2,27 „	2,08 „
C	34,72 „	34,85 „.

Oxydationsprodukt des Amidophenylenharnstoffs.

Wurde eine wässrige Lösung des Amidophenylenharnstoffs mit wässrigen Lösungen von Chlorkalk, Kaliumbichromat oder Brom versetzt, so schied sich in allen Fällen ein dunkelblauer Farbstoff ab, welcher bei einem Ueberschuss des Oxydationsmittels wieder zerstört wurde. Der Farbstoff, welcher stets in blauen Flocken ausfiel, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Ich versuchte dadurch ein reines Produkt zu erhalten, dass ich in eine stark verdünnte wässrige Lösung des Amidophenylenharnstoffs Bromdämpfe einleitete, so lange, als gerade noch eine Fällung eintrat. Das Produkt wurde abfiltrirt, gut mit

Digitized by Google

Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Jedoch scheint die Oxydation nicht in glatter Weise vor sich zu gehen, da mehrere auf diese Weise dargestellte Proben des Farbstoffes bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate ergaben. — Der Farbstoff ist ziemlich reichlich löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Dresden, org.-chem. Laborat. von Prof. Schmitt.

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren;

von

Å. G. Eckstrand.

Die Naphtoësäuren wurden in der von Witt[1]) angegebenen Weise dargestellt. Für grössere Bequemlichkeit und um die Ausbeute an rohem Naphtonitril womöglich zu steigern, wandte ich zur Destillation des Gemenges von naphtalinsulfonsaurem Kalium oder Natrium und Ferrocyankalium eine flache, gusseiserne Pfanne an. Diese Pfanne hatte eine Höhe von 75 Mm. und einen inneren Durchmesser von 240 Mm. Der Deckel hatte denselben Durchmesser und war am Rande konisch abgedreht, so dass er genau in eine entsprechende Ausdrehung an der Pfanne hineinpasste. Durch einen Bügel konnte er zudem dicht aufgeschraubt werden. Das Abzugsrohr für die Destillationsprodukte war unmittelbar unter dem Deckel angebracht. Diese Anordnung machte das Einfüllen leicht und ebenso das Reinigen nach dem Gebrauche. In diesem Gefässe wurde das wohl getrocknete Gemisch in Mengen von 1 bis 1,2 Kilo destillirt, wobei zum Erhitzen Kohlen- oder Gasfeuer angewandt wurde. Infolge der geringen Höhe und grossen Bodenfläche des Gefässes vertheilte sich die Hitze

[1]) Ber. 6, 448.

Digitized by Google

schnell und gleichmässig über die ganze Masse; dem entsprechend wurde auch eine gute Ausbeute an rohem Naphtonitril erzielt, nämlich 37 Proc. oder mehr des angewandten Natriumnaphtalinsulfonates. Bei verschiedenen Versuchen habe ich als die ergiebigsten Mischungsverhältnisse 700 Grm. Sulfonat und 500 Grm. gelbes Blutlaugensalz gefunden. Eine grössere Menge des letzteren vermehrte die Ausbeute nicht.

Das mit Wasser gewaschene Rohprodukt wurde umdestillirt, wobei die zuerst und zuletzt übergehenden Antheile gesondert aufgefangen wurden, und nur der zwischen den ungefähren Temperaturgrenzen 280° — 311° übergehende Theil als Naphtonitril weiter verarbeitet. Das bei Sommertemperatur flüssige Gemisch wurde stark gekühlt, wobei der grösste Theil zu einer bei 36°—37° schmelzenden Masse erstarrte. Es war also fast reines α-Naphtonitril, was durch die Verseifung bestätigt wurde, indem dabei reine α-Naphtoësäure entstand.

Ehe ich zur Darstellung und Trennung der aus dem Naphtonitril erhaltenen α- und β-Naphtoësäuren übergehe, mag hier eines Körpers gedacht werden, der aus einem hauptsächlich α-Naphtonitril enthaltenden Rohprodukt erhalten wurde. Bei dieser Gelegenheit destillirte nämlich über 311° ein schweres Oel über, welches, sich selbst überlassen, bald weisse glänzende Krystalle absetzte, die schwefelhaltig, aber stickstofffrei waren. Es stellte sich bald heraus, dass diese Krystalle ein Gemenge zweier Verbindungen waren, die sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol trennen liessen. Die eine trat in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 111° (uncorr.) auf, die andere in Blättern vom Schmelzp. 148°. Die Ausbeute war sehr gering, besonders von den letztgenannten, die daher wegen Mangels an Material nicht haben untersucht werden können.

Der bei 111° schmelzende Körper war sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol, auch in warmem Eisessig und Alkohol. Aus einer warmen Alkohollösung schied er sich beim Erkalten in wohl ausgebildeten farblosen Krystallnadeln aus.

Digitized by Google

1. 0,2901 Grm. gaben nach Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0,1677 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,2114 Grm. gaben, mit Bleichromat und Sauerstoffgas verbrannt, 0,6475 Grm. CO_2 und 0,0979 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:	
	1.	2.	$C_{30}H_{20}SO$	$C_{30}H_{21}SOH$
C	—	83,53	84,11	83,72 %
H	—	5,10	4,67	5,11 „
S	7,93	—	7,47	7,44 „

Gemäss dieser Analyse hat man somit die Wahl zwischen den beiden Körpern $C_{30}H_{20}SO$ und $(C_{10}H_7)_3S.OH$; die letztere Formel ist die eines Trinaphtylsulfinhydrates, aber die Eigenschaften des Körpers stehen nicht im Einklange mit einer solchen Auffassung. Er war nämlich unlöslich in Säuren und Alkalien, die Gegenwart einer Hydroxylgruppe daher von vornherein sehr unwahrscheinlich, was noch mehr durch seine völlige Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid bestätigt wurde. Bei einem Versuche wurde der Körper mit dem Anhydrid am Rückflusskühler eine Stunde erhitzt, ohne eine merkbare Veränderung zu erleiden; bei einem anderen wurde er mit dem Anhydrid im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt, und doch war kein Acetat gebildet; denn beim Erkalten krystallisirte der Körper mit dem Schmelzp. 111° unverändert aus.

Natriumamalgam war auch ohne Einwirkung in einer kochenden, alkoholischen Lösung.

Es bleibt also die Formel $C_{30}H_{20}SO$ als die wahrscheinlichste übrig, und diese wurde auch durch die Bromverbindung bestätigt. Das Oxysulfid liess sich leicht bromiren, indem es in Schwefelkohlenstoff gelöst mit etwas Jod und Brom versetzt, und die Lösung über Nacht stehen gelassen wurde. Das Lösungsmittel wurde nachher verdunstet, und der Rückstand mit schwefligsaurem Wasser gewaschen. Aus einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff schoss die Verbindung beim Verdunsten des letzteren in wohlausgebildeten, farblosen Nadeln an, welche nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 182° (uncorr.) schmolzen.

Digitized by Google

1. 0,2123 Grm. gaben 0,4194 Grm. CO_2 und 0,0550 Grm. H_2O.
2. 0,2259 Grm. gaben mit Kalk verbrannt 0,1948 Grm. AgBr.
3. 0,2500 Grm. lieferten 0,0869 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{30}H_{17}Br_2SO$
C	53,57	—	—	54,13 %
H	2,87	—	—	2,55 „
Br	—	36,69	—	36,09 „
S	—	—	4,77	4,81 „

Diese Bromverbindung löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer dagegen auch in heissem Alkohol und Eisessig. Was die nähere Constitution des Oxysulfides $C_{30}H_{20}SO^2$ anbetrifft, so kommen wahrscheinlich Reste von drei Naphtalingruppen darin vor, und man könnte sich den Bau des Moleküles durch die Formel $C_{10}H_7-S-C_{10}H_6-O-C_{10}H_7$ vergegenwärtigen. Wenn diese Formel den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung darstellt, so würde die Verbindung gleichzeitig Naphtyläther und Naphtylsulfid sein: eine Verbindungsart, die bisher wenig bekannt ist. Es mag übrigens daran erinnert werden, dass Koelle[1]) gewissermassen ähnliche, obwohl nicht schwefelhaltige Verbindungen erhalten hat, wie z. B. den Aethylendinaphtyläther:

$$C_{10}H_7O-C_2H_4-OC_{10}H_7,$$

der in seiner Structur dem Naphtyloxysulfide wahrscheinlich analog ist. Man würde das letztere dem entsprechend vielleicht als einen Naphtylenthionaphtyläther anzusprechen haben.

Um die Natur des Oxysulfides etwas näher zu erforschen, wurde dasselbe der Einwirkung von Chromsäure und Salpetersäure unterworfen, wobei die eine von den drei Naphtylgruppen leicht abgespalten wurde.

Verhalten gegen Chromsäure. Das Naphtyloxysulfid wurde in Eisessig gelöst, die Lösung einige Zeit mit Kaliumdichromat erhitzt und sodann mit Wasser versetzt. Der dabei entstehende krystallinische Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten der con-

[1]) Ber. 18, 1953.

Digitized by Google

centrirten Lösung in schwach röthlichen Prismen, deren Schmelzp. gegen 162° (uncorr.) lag. Die Farbe der Krystalle rührte wahrscheinlich von einer Verunreinigung her; denn sie wurde durch Umkrystallisiren schwächer.

1. 0,1771 Grm. gaben 0,5119 Grm. CO_2 und 0,0777 Grm. H_2O.
2. 0,0688 Grm. gaben 0,0548 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{20}H_{14}SO$
C	78,82	—	79,47
H	4,81	—	4,63
S	—	10,93	10,59

Wie man sieht, stimmt die Analyse ziemlich mit der berechneten Formel; es mag jedoch dahingestellt bleiben, wie dieselbe zu deuten ist. Man kann sich nämlich dabei entweder ein im Naphtalinkern oxydirtes Naphtylsulfid oder, was wahrscheinlicher ist, ein Dinaphtylsulfoxyd $(C_{10}H_7)_2SO$ vorstellen. Die Ausbeute an diesem Körper war gering, und das mir zu Gebote stehende Material reichte nicht hin, um seine Eigenschaften weiter zu studiren.

Dinitronaphtylsulfid.

Salpetersäure übte auf das Naphtyloxysulfid, $C_{30}H_{20}SO$, eine noch weiter greifende Einwirkung aus. Das Oxysulfid wurde mit einer Säure von 1,21 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohre 3 bis 4 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Die erhaltene gelbe Substanz war unlöslich in Alkalien und beinahe unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff und wurde daher aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei sie in kleinen goldgelben Prismen vom Schmelzp. 230°—231° (uncorr.) erhalten wurde. Die Löslichkeit in Eisessig war übrigens sehr gering, sogar beim Kochen. Die Ausbeute an dem neuen Körper war sehr gut.

1. 0,1944 Grm. gaben 0,1261 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1812 Grm. gaben bei 15,2° und 762,2 Mm. 12 Ccm. N.
3. 0,1963 Grm. gaben 0,4614 Grm. CO_2 und 0,0664 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$(C_{10}H_6NO_2)_2S$
C	—	—	64,10	63,83
H	—	—	3,70	3,19
N	—	7,78	—	7,44
S	8,90	—	—	8,51

Digitized by Google

Es war also ein Dinitronaphtylsulfid gebildet, d. h. das Oxysulfid war durch die Salpetersäure gespalten, und der den Schwefel enthaltende Naphtalinrest nitrirt worden. Es ist nun wohl möglich, dass in der salpetersauren Mutterlauge vom Dinitronaphtylsulfid ein nitrirtes Naphtol enthalten war, was bezüglich der Natur und Constitution des Oxysulfids $C_{30}H_{20}SO$ vom grössten Interesse gewesen wäre; leider reichte jedoch das Material nicht hin, um eine solche Thatsache festzustellen. Es mag noch hinzugefügt werden, dass beim Oeffnen des Rohres sich kein Druck bemerkbar machte.

Die obige Untersuchung hat nicht die Frage beantworten können, was für Naphtylgruppen, α- oder β-, in die Verbindung $C_{10}H_7—S—C_{10}H_6—O—C_{10}H_7$ eingehen. Die nähere Untersuchung des α- und β-Naphtylsulfides wird über diese Frage etwas Licht werfen können. Was die Entstehung des Naphtyloxysulfides bei dem hier behandelten Vorgange betrifft, so mag sie der gleichzeitigen Bildung von Naphtylsulfid und Naphtol zuzuschreiben sein, indem sich diese bei der Destillation unter Wasserstoffabspaltung vereinigen im Sinne der Gleichung:

$$(C_{10}H_7)_2S + C_{10}H_7OH = C_{10}H_7—S—C_{10}H_6—O—C_{10}H_7 + H_2$$

Nach Stenhouse[1]) entsteht bei der trocknen Destillation des benzolsulfonsauren Natriums Phenylsulfid, und man wird auch für das Naphtylsulfid eine analoge Bildungsweise annehmen können. Ein in dem angewandten Naphtalinsulfonate vorhandener Ueberschuss an Alkali macht auch die Bildung des Naphtols leicht erklärlich. Die hier gegebene Auseinandersetzung entbehrt noch der experimentellen Bestätigung. Den betreffenden Versuch, Destillation eines Gemenges von Naphtol und Naphtylsulfid, habe ich wegen Mangels an letzterem noch nicht ausführen können. Ein derartiger Versuch wird auch wahrscheinlich über die Richtigkeit der von mir vorgeschlagenen Formel entscheiden.

[1]) Ann. Chem. **140**, 288.

Digitized by Google

sowie interessante Aufschlüsse über andere hierher gehörige Fragen geben.

Die oben (S. 140) genannte Mischung der beiden Naphtonitrile wurde nach der Methode von Merz und Mühlhäuser[1]) im Digestor mit alkoholischer Natronlauge gegen 2 Stunden auf 130°—140° erhitzt, wobei die Verseifung leicht und vollständig erfolgte. Die im Digestor erhaltene Mischung von α- und β-naphtoësaurem Natrium wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und das Säuregemisch mit Kalkwasser gekocht, wobei das Calcium-α-naphtoat in Lösung ging, wogegen das β-Naphtoat zum grössten Theile ungelöst zurückblieb. Die Calciumnaphtoate wurden sodann mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und die freien Säuren getrocknet. Auf diese Weise konnten die beiden Säuren in genügender Reinheit dargestellt werden.

In der Farbenindustrie wird jetzt das β-naphtalinsulfonsaure Natrium fabrikmässig dargestellt, und dieses Produkt eignet sich vorzüglich für die Bereitung der β-Naphtoësäure, weil das α-Sulfonat nicht oder nur ganz wenig darin vorzukommen scheint. Dagegen enthält es mehr oder weniger Disulfonat, in Folge dessen das daraus erhaltene rohe Naphtonitril bemerkenswerthe Mengen Dicyannaphtalin enthält. Das Rohnitril wurde daher umdestillirt, und das bis gegen 310° übergehende, hauptsächlich β-Nitril und etwas Naphtalin enthaltend, für sich genommen. Ueber diese Temperaturgrenze hinaus destillirte Dicyannaphtalin oder richtiger ein Gemenge verschiedener Dicyannaphtaline. Zuletzt bleibt in der Retorte eine pechähnliche Masse zurück. Um aus der ersten Fraction β-Naphtoësäure zu erhalten, wurde sie im Digestor verseift, das Verseifungsprodukt mit einer grösseren Menge Wasser ausgelaugt, und die Lösung bis zur vollständigen Klärung stehen gelassen. Naphtalin und andere färbende Verunreinigungen setzten sich inzwischen zu Boden, und das Filtrat wurde nachher zur Krystallisation eingedampft. Aus dem so gewonnenen Natriumnaphtoat erhielt

[1]) Ber. 3, 709.

Digitized by Google

ich eine β-Naphtoësäure, die bei 182°—183° schmolz, also ganz rein war. In dieser Weise gelingt es, die β-Naphtoësäure auch in grösseren Mengen leicht und billig darzustellen.[1])

Derivate der α-Naphtoësäure.

α-Naphtonitril, $C_{10}H_7CN$, lässt sich, wie aus der Litteratur ersichtlich, in mehrfacher Weise darstellen; die Witt'sche Darstellungsmethode, die sich bis jetzt am meisten bewährt hat, besonders wenn grössere Mengen erhalten werden sollen, ist, wie sie von mir angewandt wurde, oben in ihren Einzelheiten geschildert worden. Hausamann[2]) giebt an, 60%—70% der berechneten Ausbeute an rohem Naphtonitril bekommen zu haben; bei meinen Versuchen habe ich im Allgemeinen nur eine Ausbeute von gegen 55% erzielt. Das durch Umdestilliren gereinigte Nitril erstarrte bald beim Stehen in der Kälte zu einer compakten Masse von Nadeln oder Blättern, die bei 36°—37° schmolzen. Nach Merz und Mühlhäuser[3]) liegt der Schmelzp. bei 37,5°.

α-Naphtamid, $C_{10}H_7CONH_2$, bildete sich leicht und als hauptsächliches Produkt, wenn ich α-Naphtonitril mit alkoholischer Kalilauge 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler kochen liess; beim Erkalten der Lösung setzte sich das Naphtamid in weissen Krystallnadeln vom Schmelzp. 203° ab. Diese Verbindung ist früher von Hofmann[4]), der ihren Schmelzp. zu 203°[5]), und Rakowsky[6]), der denselben zu 128° angiebt, erhalten worden.

---

[1]) Den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst und der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bin ich für ihre bereitwillige Ueberlieferung von grösseren Partieen des β-naphtalinsulfonsauren Natriums zum Dank verpflichtet.

[2]) Ber. 9, 1514.

[3]) Z. Ch. 1869, S. 71.

[4]) Ber. 1, 39.

[5]) Durch einen Druckfehler ist der Schmelzp. 244° angegeben worden.

[6]) Ber. 5, 319.

Digitized by Google

0,2425 Grm. gaben 0,6895 Grm. CO_2 und 0,1180 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7CONH_2$:
C	77,56	77,18 %
H	5,40	5,26 „

Das α-Naphtamid blieb unverändert auch beim Kochen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, obwohl es sich darin löste. Nach Zusatz von Wasser zur Lösung entstand nämlich ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 203° zeigte.

Was die vollständige Verseifung des α-Naphtonitrils und des α-Naphtamids zu Naphtoësäure betrifft, so muss hervorgehoben werden, dass alkoholische Kalilauge bei gewöhnlichem Druck dieselbe kaum oder doch erst nach sehr langer Zeit durchzuführen im Stande ist. Bei den entsprechenden β-Verbindungen geht diese Umsetzung ungleich rascher vor sich. Das α-Naphtamid scheint somit widerstandsfähiger zu sein, als das β-Naphtamid. Am leichtesten gelingt die Verseifung des α-Naphtonitrils durch alkoholische Kali- oder Natronlauge im Digestor bei einer Temperatur von 130°—140°. In weniger als zwei Stunden kann man so auch grössere Mengen verseifen. Eine Methode, die sich nur für kleinere Verseifungsversuche eignet, besteht darin, das Nitril mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150°—160° während einiger Stunden zu erhitzen, wobei die Naphtoësäure ganz rein erhalten wird.

Monochlor-α-naphtonitril vom Schmelzp. 145°.

Das α-Naphtonitril vom Schmelzp. 36°—37° wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, etwas Jod zugesetzt und Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wurde nachher zur Verjagung des Lösungsmittels erhitzt, und der Rückstand, nach Waschen mit Schwefeldioxyd enthaltendem Wasser, aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Verbindung in grossen gelben Nadeln vom Schmelzp. 145° anschoss. Wurde statt des Schwefelkohlenstoffs Eisessig angewandt, so erhielt ich das Chlornitril in weissen Nadeln, die im Uebrigen der vorigen Verbindung

Digitized by Google

gleich waren. Die gelbe Farbe rührt also wahrscheinlich von einer kleinen Beimengung her. Mit Schwefelkohlenstoff war die Ausbeute an reinem Chlornitril weit grösser, als mit Eisessig.

0,2113 Grm. gaben 0,5408 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6ClCN$:
C	69,80	70,40 %
H	3,55	3,20 „

Das Amid, $C_{10}H_6Cl.CONH_2$, wurde aus dem Chlornitril erhalten, indem dasselbe einige Stunden mit alkoholischer Kalilauge gekocht wurde. Es bildet hübsche Blätter oder Tafeln, ist auch in warmem Alkohol schwerlöslich. Schmelzp. 239°.

0,2281 Grm. gaben 0,5357 Grm. CO_2 und 0,0837 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	64,05	64,23 %
H	4,07	3,89 „

Beim Einleiten von Chlorgas in eine heisse, essigsaure Lösung des α-Naphtonitrils entstanden auch schmierige Produkte, die nach einer Analyse höhere Chlorderivate enthielten, aber nicht weiter untersucht worden sind. Dagegen ist es mir nicht gelungen, das reine Monochlornitril höher zu chloriren, obwohl ich das Chlorgas in eine kochende Eisessiglösung des Chlornitrils bei Gegenwart von Jod oder sogar Aluminiumchlorid eingeleitet habe.

Monochlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 245°.

Durch Erhitzen des obigen Monochlor-α-naphtonitrils mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre und durch directe Chlorirung der α-Naphtoësäure in Eisessiglösung bei Gegenwart von etwas Jod wurde dieselbe Chlornaphtoësäure erhalten. Sie bildet farblose Nadeln, die in Alkohol leicht, in Eisessig und Benzol dagegen schwerlöslich sind. Sublimirt schon vor dem Schmelzen in weissen, hübschen Nadeln vom Schmelzp. 245°. Es verdient bemerkt zu werden, dass das gelbe Chlornitril bei der Verseifung eine ganz farblose Säure lieferte.

Digitized by Google

0,2030 Grm. gaben 0,4758 Grm. CO_2 und 0,0666 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6Cl.CO_2H$:
C	63,94	63,92 %
H	3,64	3,39 „

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6Cl.CO_2)_2Ca+2H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser, bildet farblose Nadeln, die zur Lösung gegen 116 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur erfordern.

1. 0,3010 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0218 Grm. H_2O = 7,26 % (berechnet: 7,39 %); der Rückstand, 0,2792 Grm., gab 0,0861 Grm. $CaSO_4$ = 9,06 % Ca (berechnet: 8,87 %).

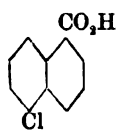
2. 28,9103 Grm. der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,2558 Grm. bei 60° getrockneten Rückstand.

Der Aethyläther wurde aus dem Silbersalze durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade erhalten und krystallisirte aus Alkohol in quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 42°.

0,2420 Grm. gaben 0,5885 Grm. CO_2 und 0,1060 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_6Cl.CO_2C_2H_5$:
C	66,32	66,52 %
H	4,83	4,69 „

Die Constitution dieser Chlornaphtoësäure muss durch das Schema:



ausgedrückt werden, weil die Amido-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 211°, der, wie weiter unten gezeigt werden soll, unzweifelhaft die entsprechende Constitution zukommt, bei der Behandlung mit salzsaurer Kupferchlorürlösung nach Sandmeyer's Methode[1]) die in Frage stehende Chlornaphtoësäure liefert.

Meine Versuche, die obige Säure höher zu chloriren, führten ebenso wenig wie bei dem Chlornitril zum gewünschten Resultate. Die gegenseitige (1,4') Stellung (nach

[1]) Ber. 17, 1633, 2650.

Digitized by Google

der Beilstein'schen Bezeichnungsweise) des Chloratomes und der Carboxylgruppe scheint also einer weiteren Chlorsubstitution energisch entgegenzutreten.

Monochlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 167°.

Die Amido-α-naphtoësäure von der Constitution (1,1', die in letzter Zeit auch mit dem Namen Periamido-α-naphtoësäure belegt worden ist, und von deren Darstellung und Eigenschaften weiter unten die Rede sein wird, wurde in der berechneten Menge Soda gelöst, und zur Lösung 1 Mol. Kaliumnitrit auf 1 Mol. Amidosäure gesetzt; diese Lösung wurde nun in schneegekühlte, überschüssige Chlorwasserstoffsäure eintröpfeln gelassen. Aus dem so erhaltenen Chlorid der Diazonaphtoësäure wurde die Chlornaphtoësäure nach Sandmeyer's Methode dargestellt, indem die Lösung durch einen Tropftrichter in eine siedend heisse chlorwasserstoffsaure Lösung von Kupferchlorür eingegossen wurde. Die Chlornaphtoësäure schied sich dabei in farblosen Krystallgruppen ab. Behufs Reinigung wurde die Verbindung von Sodalösung aufgenommen, und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der Niederschlag wurde sodann in schwachem Weingeist gelöst, woraus die Verbindung in Schuppen vom Schmelzp. 167° krystallisirte. Sie sublimirte auch in tafelförmigen Krystallen von demselben Schmelzpunkt.

0,213 Grm. gaben 0,5010 Grm. CO_2 und 0,0716 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6Cl.CO_2H$:
C	63,98	63,92 %
H	3,70	3,39 „ .

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6Cl.CO_2)_2Ca + 2H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, bildete lange, harte, tafelförmig vereinigte Nadeln, die in ca. 42 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich waren. Die Löslichkeit in warmem Wasser schien nicht viel grösser zu sein, als die in kaltem.

11,3604 Grm. einer bei 10° gesättigten Lösung gaben 0,2596 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

Digitized by Google

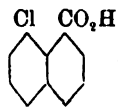
0,2402 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° 0,0174 Grm. H_2O = 7,24 %; berechnet: 7,39 % H_2O; der Rückstand 0,2228 Grm., gab 0,0660 Grm. $CaSO_4$ = 8,71 % Ca; ber. 8,87 %.

Der Aethyläther, durch Erhitzen des trocknen Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirte aus Alkohol in harten, langen Nadeln, die bei 50° schmolzen.

0,1976 Grm. gaben 0,1200 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6ClCO_2C_2H_5$:
Cl	15,03	15,13

Die Constitution dieser Chlornaphtoësäure muss wegen ihrer Bildung aus der Periamidonaphtoësäure die folgende sein:



Dieselbe Säure bildet sich auch, obwohl, wie es scheint, in untergeordneter Menge, neben der isomeren beim Einleiten von Chlorgas in eine Eisessiglösung der α-Naphtoësäure; es fällt aber schwer, die Säure auf diese Weise rein zu gewinnen, weil sie, wie gleich unten gezeigt wird, ziemlich leicht einer weiter gehenden Chlorirung unterliegt.

Dichlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 186°—187°.

Die Monochlor-α-naphtoësäure (1,1′) wurde in Eisessig gelöst, und in die mit etwas Jod versetzte Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem durch Erhitzen der Geruch nach Chlor verschwunden, wurde die Lösung eine Zeit lang stehen gelassen, und es schieden sich dann Krystallschuppen aus, die in Alkohol sehr leicht löslich waren und nach Umkrystallisiren bei 186°—187° schmolzen.

0,2209 Grm. gaben 0,4429 Grm. CO_2 und 0,0602 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl_2CO_2H$:
C	54,67	54,77 %
H	3,03	2,49 „

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2CO_2)_2Ca + 2H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat

Digitized by Google

erhalten und bildete lange, farblose Nadeln, die in kaltem wie in warmem Wasser ziemlich leicht löslich waren.

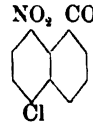
0,1865 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° —170° 0,0126 Grm. H_2O = 6,75 %; ber.: 6,47 % H_2O; der Rückstand, 0,1739 Grm., gab 0,0449 Grm. $CaSO_4$ = 7,59 % Ca; ber.: 7,69 % Ca.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze und Jodäthyl bereitet, krystallisirte aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 61°.

0,1750 Grm. gaben 0,3724 Grm. CO_2 und 0,0676 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$:
C	58,05	57,99 %
H	4,28	3,72 „

Um die Constitution dieser Dichlornaphtoësäure zu erforschen, bin ich auch von der Monochlor-α-naphtoësäure (1,4') ausgegangen, und, weil es mit gewöhnlichen Mitteln nicht gelingt, diese Säure direct höher zu chloriren, habe ich sie zuerst in eine Chlornitro-α-naphtoësäure übergeführt. Wie weiter unten gezeigt werden soll, erhält man beim Nitriren der Chlornaphtoësäure (1,4') ein Nitroderivat von der Zusammensetzung:



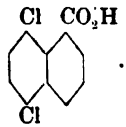
Aus der entsprechenden, durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung erhaltenen Chloramidosäure wurde vermittelst der Sandmeyer'schen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzt, und so eine Dichlornaphtoësäure erhalten, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 180° schmolz. Schon dadurch war es wahrscheinlich gemacht, dass die so erhaltene Säure mit der obigen identisch war. Um einen noch schärferen Beweis beizubringen, habe ich auch den Aethyläther der letzten Säure dargestellt, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 61° schmolz.

0,2212 Grm. des Aethyläthers gaben 0,4698 Grm. CO_2 und 0,0796 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl_2CO_2C_2H_5$:
C	57,91	57,99 %
H	3,97	3,72 „

Digitized by Google

Hiermit ist also ausgemacht, dass die beiden Chloratome der einzig bisher bekannten Dichlor-α-naphtoësäure folgende Stellungen einnehmen:



Dieselbe Säure entsteht auch durch directes Chloriren der α-Naphtoësäure in mit etwas Jod versetzter Eisessiglösung; um sie zu isoliren, verfuhr ich folgendermassen. Die Mutterlauge von der zuerst abgeschiedenen Monochlor-α-naphtoësäure (1,4') gab auf Zusatz von Wasser einen klebrigen Niederschlag, der mit Kalkwasser gekocht wurde; weil das Dichlornaphtoat des Calciums ziemlich leicht löslich ist, blieb die Lösung einige Zeit stehen, ehe zum Filtriren und Fällen mit Chlorwasserstoffsäure geschritten wurde. Der jetzt erhaltene Niederschlag war jedoch nach einer Analyse ein Gemisch von Mono- und Dichlornaphtoësäure und wurde daher von neuem in warmem, jodhaltigem Eisessig gelöst, und Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem die Lösung einen Tag ruhig gestanden, hatten sich harte, wohl ausgebildete Blätter vom Schmelzp. 187° abgesetzt, und aus der Mutterlauge wurde nach Eindampfen noch eine Quantität erhalten.

Wie oben erwähnt, scheint aus der Monochlor-α-naphtoësäure (1,4') durch directes Chloriren kein höheres Chlorderivat zu entstehen, und man muss daher annehmen, dass beim Chloriren der α-Naphtoësäure die beiden bisher bekannten Monoderivate gebildet werden, von welchen das eine, die Perichlornaphtoësäure, bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors in die Dichlornaphtoësäure übergeht.

Trichlor-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 164°.

Die beim Chloriren der α-Naphtoësäure erhaltene essigsaure Mutterlauge vom Chlorderivat (1,4') wurde bei Siedehitze anhaltend mit Chlorgas behandelt, und die Lösung nachher auf dem Wasserbade zur Entfernung des über-

Digitized by Google

schüssigen Chlors erwärmt. Der auf Zusatz von Wasser ausgeschiedene klebrige Niederschlag wurde mit Wasser und Calciumcarbonat gekocht, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt und mit Säure gefällt, wobei ein flockiger Niederschlag entstand, der auch in schwachem Weingeist sehr leicht löslich war und daher durch Lösen in kochendem Wasser gereinigt wurde. Aus der Wasserlösung krystallisirten beim Erkalten kleine, farblose Nadeln, die bei 163°—164° schmolzen, aber schon früher zu erweichen anfingen.

0,1679 Grm. gaben 0,2946 Grm. CO_2 und 0,0374 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Cl_3CO_2H$:
C	47,85	47,91 %
H	2,44	1,81 „

Die Verbindung sublimirte in feinen Nadeln, die gleichfalls bei 163°—164° schmolzen, obwohl nicht ganz scharf. Die Ausbeute an dieser Säure war sehr unbedeutend.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass bei einem anderen Versuche, höhere Chlorderivate zu bekommen, wenn ganz wie oben verfahren, und der aus der Eisessiglösung mit Wasser ausgefällte, theilweise klebrige Niederschlag mit etwas Alkohol erwärmt wurde, ein Theil des Produktes darin sehr schwer löslich war und beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln krystallisirte, welche nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 282° schmolzen. Es ging aus einer Analyse hervor, dass die Verbindung zwar nicht rein war, aber doch hauptsächlich aus einer Trichlornaphtoësäure bestand, die aus Mangel an Material nicht gereinigt werden konnte. Gemäss den eben angeführten Versuchen, scheint man beim erschöpfenden Chloriren einer heissen Eisessiglösung der α-Naphtoësäure je nach den Umständen zwei Trichlornaphtoësäuren erhalten zu können, die in ihren Eigenschaften, resp. Schmelzpunkt und Löslichkeit, ganz verschieden sind. Beide entstehen nur in sehr geringer Menge. Die Hauptmasse des bei diesen Versuchen gewonnenen Produktes war harzähnlich und konnte nicht in eine für die Untersuchung geeignete Form gebracht werden.

Digitized by Google

Monobrom-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 246°.

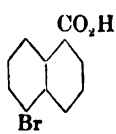
Die α-Naphtoësäure wurde in Eisessig gelöst, und zur warmen Lösung Brom im Ueberschuss gesetzt, wonach man das Erhitzen einige Zeit fortsetzte. Beim Erkalten erstarrte die Lösung krystallinisch, und der Krystallbrei gab nach Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol feine, weisse Nadeln von Monobromnaphtoësäure, die bei 246° schmolzen. Von Hausamann[1]), der diese Säure und viele ihrer Derivate und Salze dargestellt, wird der Schmelzp. 242° angeben. Die Säure habe ich auch früher und zwar vor dem Erscheinen von Hausamann's Arbeit in der Weise erhalten, dass ich α-Naphtoësäure mit Wasser und Brom auf dem Wasserbade eine Zeit lang erhitzte. Doch giebt das obige, von Hausamann zuerst benutzte Verfahren ein reineres Produkt.

Der Aethyläther, erhalten wie die entsprechende Chlorverbindung, krystallisirte in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 48°—49°.

0,2616 Grm. gaben 0,5396 Grm. CO_2 und 0,1092 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6BrCO_2C_2H_5$:
C	56,23	55,91 %
H	4,62	3,94 „

Die Bildungsweise dieser Monobromnaphtoësäure ist ganz dieselbe wie die der eben beschriebenen Monochlor-α-naphtoësäure, und es kommt ihr deshalb mit grösster Wahrscheinlichkeit dieselbe Constitution:



zu.

Um in die α-Naphtoësäure eine Nitrogruppe einzuführen, habe ich zwei Methoden angewandt: Theils ist nämlich zu einer heissen concentrirten Eisessiglösung der Naphtoësäure rothe rauchende Salpetersäure im Ueberschuss gesetzt, und

[1]) Ber. 9, 1516.

Digitized by Google

die Lösung einige Zeit mässig erwärmt worden; beim Erkalten erstarrte dann das Ganze und wurde auf dem Saugfilter von der Mutterlauge befreit. Theils habe ich die trockne Naphtoësäure mit dem doppelten Gewichte Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. durchfeuchtet und nachher gelinde erhitzt, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe nachgelassen. Von diesen Methoden führt die letztere schneller zum Ziele und scheint dabei ein reineres Produkt zu geben. In beiden Fällen sind indessen mehrere Nitroderivate gebildet worden; die Trennung derselben habe ich in folgender Weise bewerkstelligt. Die durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure befreite Masse wurde mit Sodalösung digerirt, wobei ein kleiner Theil ungelöst zurückblieb; dieser indifferente Körper war etwas schmierig und konnte mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden. So gereinigt, wurde er aus Alkohol umkrystallisirt und trat dann in weichen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 60° auf; es war also das α-Mononitronaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach Aguiar[1]) bei 61° liegen soll, und dessen Bildung in diesem Falle so aufzufassen ist, dass die Carboxylgruppe der α-Naphtoësäure durch eine Nitrogruppe verdrängt worden ist. Die Menge des gebildeten Mononitronaphtalins schien grösser zu sein, wenn zur Nitrirung rauchende Salpetersäure und Eisessig benutzt worden waren.

Die von der Sodalösung aufgenommenen Säuren wurden mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und der entstandene Niederschlag von Nitrosäuren in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich zuerst in feinen, weichen Nadeln eine Verbindung aus, deren Schmelzp. bei 239° lag; die eingedampfte Lösung setzte nach kurzem Stehenlassen ganz andere Krystalle, nämlich harte Prismen vom Schmelzp. 215° ab. Bei der Trennung der Säuren und dem darauf folgenden Umkrystallisiren war es vortheilhaft, sehr starken Alkohol anzuwenden, weil die Säuren sich dann langsam in reinen und wohl ausgebildeten Krystallen abscheiden. Nachdem man so zuerst eine Krystallisation der schwerlöslichen und

[1]) Ber. 5, 370.

Digitized by Google

dann eine der leichtlöslichen Säure erhalten hat, bleiben in der Mutterlauge immer noch nennenswerthe Mengen der beiden Säuren zurück, die sich durch weiteres Eindampfen nur schwierig trennen lassen, obwohl dieselben sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen, wie unten gezeigt werden soll; man kann sich daher besser zu diesem Zwecke einer besonderen Eigenschaft der leichtlöslichen Säure bedienen, die darin besteht, dass ihre alkoholische Lösung beim Sättigen mit trocknem Chlorwasserstoffgas nicht wie die der anderen Säure einen Aethyläther giebt. Um die Trennung auf diese Weise herbeizuführen, braucht man daher nur die mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Mutterlauge einzudampfen und den Rückstand mit Sodalösung zu digeriren, wobei nur die unveränderte Säure aufgenommen wird. Aus dem Aethyläther der anderen Säure lässt sich die Säure selbst durch Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wieder gewinnen.

Bei der von mir befolgten Methode habe ich nur zwei Mononitro-α-naphtoësäuren bekommen, und zwar lieferten 100 Grm. α-Naphtoësäure, bei sorgfältiger Arbeit gegen 30 Grm. von jeder Nitrosäure.

Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215°.

Krystallisirt aus Alkohol in harten, ziemlich grossen, gelblich weissen Prismen, die unter dem Mikroskope federartig gestreift erscheinen; sie löst sich leicht in warmem Eisessig, schwer dagegen in Aether und Benzol; wird auch von kochendem Wasser aufgenommen, krystallisirt aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus und dann in feinen Nadeln. Die Säure erforderte zur Lösung 21,5 Thle. käuflichen Alkohol und 2590 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Sie scheint nicht sublimirbar zu sein, indem sie auch nach längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt kein deutliches Sublimat gab.

1. 25,9616 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Alkohollösung gaben 1,2030 Grm. Rückstand.

Digitized by Google

2. 35,0089 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Wasserlösung gaben 0,0135 Grm. Rückstand.

3. 0,2524 Grm. gaben bei 13° und 745,3 Mm. 14,8 Ccm. = 0,01715 Grm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2 . CO_2H$:
N	6,79	6,45 %.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellt, krystallisirte aus Alkohol in oktaëdrischen, harten, gelben Krystallen vom Schmelzp. 68° – 69°. Wie schon oben bemerkt, lässt sich dieser Aether nicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die alkoholische Lösung der Säure darstellen.

0,2413 Grm. gaben 0,5617 Grm. CO_2 und 0,1113 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2 . CO_2C_2H_5$:
C	63,49	63,67 %
H	5,09	4,49 „

Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt in gelben Tafeln.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)Ca + 3H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, krystallisirte in gelben langgestreckten Tafeln, ist löslich in 159 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

1. 29,3737 Grm. der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung gaben 0,1831 Grm. Rückstand.

2. 0,3650 Grm. des zwischen Löschpapier gepressten Salzes verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0380 Grm. $H_2O = 10,41$ %; ber. 10,26 %; der Rückstand, 0,3270 Grm., gab 0,0912 Grm. $CaSO_4 = 8,19$ % Ca; ber. 8,47 %.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba + 6H_2O$, erhalten wie das vorige, bildete gelbe, feine Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich waren.

0,4485 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0714 Grm. $H_2O = 15,92$ %; ber. 15,95 %; der Rückstand, 0,3771 Grm., gab 0,1544 Grm. $BaSO_4 = 24,07$ % Ba; ber. 24,07 %.

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)Pb + H_2O$, bereitet wie das Calciumsalz, bildete gelbe, prismatische Krystalle, löslich in 248 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

1. 34,2315 Grm. der gesättigten Lösung gaben 0,1372 Grm. Rückstand.

Digitized by Google

2. 0,2171 Grm., getrocknet an der Luft, verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0074 Grm. H_2O = 3,40 %; ber. 2,74 %; der Rückstand, 0,2097 Grm., gab 0,0973 Grm. $PbSO_4$ = 31,71 % Pb; ber. 32,39 %.

Amido-α-naphtoësäure.

Die obige Mononitro-α-naphtoësäure wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, und die nicht zu concentrirte Lösung mit Ferrosulfatlösung nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6NO_2CO_2NH_4 + 6FeSO_4 + 4H_2O + 12NH_4OH =$$
$$C_{10}H_6NH_2CO_2NH_4 + 3Fe_2O_6H_6 + 6(NH_4)_2SO_4,$$

versetzt. Bei der Ausführung des Versuches wurde so verfahren, dass das Ferrosalz in kleinen Portionen so lange hinzugefügt wurde, bis der anfangs rostbraune Niederschlag bleibend eine schwach blauschwarze Farbe angenommen, wobei man sicher sein konnte, dass die Nitrogruppe vollständig in die Amidogruppe übergegangen war. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Ferrihydrat wurde mit Essigsäure sauer gemacht und eine Weile stehen gelassen; die Lösung nahm bald eine dunklere Farbe an und wurde allmählich von einer aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse erfüllt, welche Amidonaphtoësäure war.

0,2146 Grm., getrocknet im Exsiccator, gaben bei 14,7° und 746 Mm. 13,7 Ccm. = 0,01602 Grm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NH_2CO_2H$:
N	7,46	7,48 %.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 9^1/_2H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkmilch und Entfernung des Kalküberschusses mit Kohlendioxyd, bildete kleine, undeutlich krystallinische Aggregate von feinen Nadeln und war sehr leicht löslich in Wasser.

0,5260 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 145° 0,1538 Grm. H_2O = 29,23 %; ber.: 29,33 % H_2O; der Rückstand, 0,3722 Grm., gab 0,1186 Grm. $CaSO_4$ = 9,38 % Ca; ber. 9,70 % Ca.

Das Chlorhydrat fiel bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung des Natriumsalzes der Amidosäure als ein aus feinen, farblosen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Bei längerer Berührung mit der Mutterlauge ging das

Digitized by Google

Chlorhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gleich zu besprechende Anhydrid über, indem allmählich grosse, gelbe Nadeln im Krystallbrei auftraten; diese Zersetzung wurde auch durch die Analyse bestätigt.

0,2507 Grm. des abgepressten und im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1330 Grm. AgCl = 13,13 % Cl; ber. für $CO_2H \cdot C_{10}H_6NH_2HCl$: 15,88 % Cl.

Im Filtrate vom ausgeschiedenen Chlorhydrate setzte sich bald eine Masse hellgelber Nadeln an, die bei 180° schmolzen und also das Anhydrid (s. unten) waren. In Wasserlösung, sogar von gewöhnlicher Temperatur, ist das Chlorhydrat der Periamido-α-naphtoësäure daher sehr unbeständig und zerfällt allmählich in Chlorwasserstoff, Wasser und Anhydrid.

In Anbetracht des Umstandes, dass das innere Anhydrid der Amidosäure sehr leicht gebildet wird, habe ich ihm den mehr geläufigen Namen Naphtostyril beigelegt, um dabei an die Aehnlichkeit mit der Bildung des Carbostyrils aus o-Amidozimmtsäure zu erinnern.

Naphtostyril.

Wenn die soeben erwähnte Amidonaphtoësäure in Alkohol gelöst wurde, krystallisirte eine Verbindung aus, die gegen Alkalien und Alkalicarbonate bei gewöhnlicher Temperatur indifferent war, aber beim Erwärmen mit Alkalien sich ziemlich leicht löste. Auch beim Erhitzen der Amidosäure mit Wasser wurde der nämliche Körper gebildet. Er krystallisirt, am besten aus nicht zu starkem Weingeist, in feinen, grünlichen Nadeln vom Schmelzp. 180°—181°. In Aether ist er schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt ihn ebenfalls auf. Er sublimirt in gelben Nädelchen von demselben Schmelzpunkt. In Schwefel- und in Chlorwasserstoffsäure löste er sich besonders beim Erwärmen, ging aber keine Verbindungen mit den Säuren ein, sondern krystallisirte aus den erkalteten Lösungen unverändert aus.

1. 0,1910 Grm. gaben 0,5438 Grm. CO_2 und 0,0780 Grm. H_2O
2. 0,1326 Grm. gaben nach Kjeldahl's Methode 0,01131 Grm. N.
3. 0,1843 Grm. gaben 0,5255 Grm, CO_2 und 0,0739 Grm. H_2O.

Digitized by Google

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{11}H_7NO$
C	77,64	—	77,76	78,10 %
H	4,50	—	4,45	4,14 „
N	—	8,53	—	8,28 „.

Das Analysenergebniss kann natürlich entweder dem doppelten Molekulargewichte $C_{22}H_{14}N_2O_2$ oder auch ganz einfach dem inneren Anhydrid $C_{10}H_6\begin{cases}NH\\CO\end{cases}$ entsprechen. Im ersten Falle wäre die Verbindung nach der von Piutti[1]) für das aus der Metaamidobenzoësäure erhaltene sogenannte Amidobenzoïd angenommenen Formel zusammengesetzt, also $C_{10}H_6\begin{cases}CO—NH\\NH—CO\end{cases}C_{10}H_6$; zwar hat Rakowsky[2]) durch Reduction einer bei 228° schmelzenden Mononitro-β-naphtoësäure einen indifferenten, bei 174° schmelzenden Körper erhalten, der mit dem Naphtostyril isomer zu sein scheint, dem er aber die Zusammensetzung $C_{10}H_6NH_2CO—CONH_2C_{10}H_6$ zuschreibt. Wäre die Wahl zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, so scheint mir die von Piutti angegebene weit vorzuziehen, zumal die Formel von Rakowsky eine Abspaltung von Hydroxyl, HO, nicht aber von Wasser voraussetzt, was mindestens höchst unwahrscheinlich ist. Ausserdem räumt die von Piutti angenommene Zusammensetzungsart auch der Amidogruppe eine Rolle bei der Anhydridbildung ein, was insofern berechtigt ist, als die Neigung für derartige Wasserabspaltungen von der gegenseitigen Stellung der Amido- und Carboxylgruppe abhängen muss. So giebt z. B. die isomere Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 239° eine sehr beständige Amidosäure, die ein ähnliches Anhydrid nicht oder wenigstens nicht unter denselben Umständen liefert. Aber auch die Formel von Piutti erregt etwas Bedenken, unter anderem, weil die Anhydridbildung im gegenwärtigen Falle so leicht erfolgt, dass man unwillkürlich an eine Orthostellung der beiden Sub-

[1]) Ber. **16**, 1321.
[2]) Das. **5**, 1020.

Digitized by Google

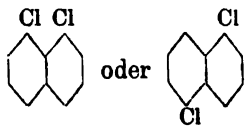
stituenten als den Verhältnissen am meisten entsprechend denken muss. Der Vorzug wäre also der einfachen Formel $C_{10}H_6\langle^{NH}_{CO}$ zu geben, obwohl dieselbe gerade unter Zulassung der Orthostellung eine Zweideutigkeit in sich birgt. In den Naphtalinderivaten kann man nämlich mehrere Orthostellungen unterscheiden, je nachdem die Substituenten beide α-, oder beide β-, oder endlich der eine die α- und der andere die β-Stelle einnimmt. Hier, wo man von der α-Naphtoësäure ausgegangen ist, kann es sich nur um ein (1,1') oder ein (1,2) Derivat handeln, d. h. es müssen entweder die beiden Substituenten in verschiedenen Benzolkernen und dann in benachbarten α-Stellungen stehen, oder sie stehen beide in demselben Benzolkern und nehmen die α- und β-Stellung ein. Die nächste Frage ist also die, ob in der Nitro-α-naphtoësäure die Nitro- und Carboxylgruppe im selben Benzolkern stehen oder nicht. Wenn ich die Nitronaphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 längere Zeit erhitzte, schieden sich nach dem Erkalten nadelförmige Krystalle ab, die gegen Sodalösung indifferent waren und aus Alkohol, worin sie ziemlich schwerlöslich waren, in Blättern vom Schmelzp. 168°—170° krystallisirten. Nach Umkrystallisiren aus Benzol wurden sie in harten Täfelchen vom Schmelzp. 169° erhalten. Es war also das sogenannte β-Dinitronaphtalin, das nach Aguiar[1]) bei 170° schmilzt, gebildet worden. Gerade wie oben (S. 156) für die Bildung des α-Mononitronaphtalins aus der α-Naphtoësäure muss auch hier angenommen werden, dass die Nitrogruppe an die Stelle der Carboxylgruppe getreten ist. Für die beiden Substituenten der Mononitro-α-naphtoësäure ist demgemäss dieselbe Stellung angezeigt, wie in dem β-Dinitronaphtalin.

Ueber die gegenseitige Stellung der Nitrogruppen dieser Verbindung gehen die Meinungen verschiedener Forscher sehr auseinander. Beilstein und Kurbatow[2]) haben das β-Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure oxydirt

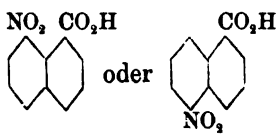
[1]) Ber. 5, 372.
[2]) Ann. Chem. 202, 224.

Digitized by Google

und dabei ein Gemisch aus Dinitrophtalsäure, Mononitrophtalsäure, Dinitrobenzoësäure (1, 3, 5) und Pikrinsäure erhalten, von denen die Dinitrophtalsäure das Hauptprodukt war, und aus diesem Versuche haben sie den Schluss gezogen, dass die beiden Nitrogruppen in demselben Benzolring stehen. Aber es scheint mir, als ob der Versuch keinen stichhaltigen Schluss zuliess, weil die gleichzeitige Bildung der Mono- und Dinitrophtalsäure und der Pikrinsäure deutlich genug auf eine directe Nitrirung durch die Salpetersäure hinweist. Atterberg[1]) hat das β-Dinitronaphtalin mit Phosphorpentachlorid behandelt und dabei theils δ-Trichlornaphtalin, theils γ-Dichlornaphtalin erhalten, welche beide, wie Atterberg gezeigt, alle ihre Chloratome in α-Stellungen, und das γ-Dichlornaphtalin dabei eines in jedem Benzolring haben. Für das γ-Dichlornaphtalin bleibt daher nur eine der beiden Formeln:



und für das β-Dinitronaphtalin die entsprechenden. In Folge des angedeuteten Zusammenhanges zwischen dem β-Dinitronaphtalin und der Nitro-α-naphtoësäure muss nun, die Richtigkeit der Atterberg'schen Schlussfolgerung vorausgesetzt, die Nitrosäure entweder

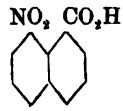


sein, in beiden Fällen also *heteronuclear*. Nach dem, was oben gesagt wurde, kommt für diesen Fall mit aller Wahrscheinlichkeit dem Naphtostyril die Zusammensetzung:

[1]) Ber. 9, 1734.

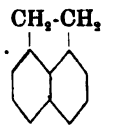
Digitized by Google

und in Folge dessen der Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° die Formel:



zu. In dem Verhalten dieser Nitrosäure, besonders der leichten Anhydridbildung bei ihrer Reduction liegt somit eine kräftige Stütze für die Atterberg'sche Ansicht von der Constitution des β-Dinitronaphtalins und des γ-Dichlornaphtalins.

Im Obigen habe ich zwar vorausgesetzt, dass zwei benachbarte α-Stellungen im Naphtalinmolekül betreffs der Möglichkeit gegenseitiger Wechselwirkung zweier Substituenten einer gewöhnlichen Orthostellung gleichkommen; diese Annahme, die eigentlich nichts gegen sich hat, wird durch mehrere Umstände bestätigt. So hat Bamberger neulich[1]) gerade unter Zuhülfenahme der jetzt angegebenen Zusammensetzung der obigen Nitro-α-naphtoësäure für das Acenaphten die ebenso einfache wie elegante Formel:



beweisen können.

Ausserdem hat v. Baeyer[2]) die interessante Thatsache hervorgehoben, dass fünfgliedrige Ringe sehr beständig sind, und daher auch wahrscheinlich leicht gebildet werden. Solche Ringe entstehen nun im Falle des Zusammenschliessens zweier in benachbarten α-Stellungen des gewöhnlich angenommenen Naphtalinmoleküles befindlichen Gruppen.

Ein anderer Versuch, die Constitution der Nitro-α-naphtoësäure zu erforschen, bestand darin, dass sie in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade bis zur bleibenden Rothfärbung erhitzt wurde. Die

[1]) Ber. **20**, 237.
[2]) Das. **18**, 2278.

Digitized by Google

Lösung wurde dann mit ein wenig Ferrosulfat entfärbt, und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. In der sauren Flüssigkeit setzte sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten fast vollständig in hübschen, röthlich-weissen Schuppen auskrystallisirte. Es zeigte sich bald, dass diese Krystalle das saure Natriumsalz einer organischen Säure waren; weil ausserdem die Asche des Salzes Manganreaktion gab, ist zu vermuthen, dass die Farbe durch einen geringen Mangangehalt bedingt war. Die Homogeneität und die Grösse der Krystalle sprechen für die chemische Reinheit der Verbindung. Sie war stickstofffrei.

1. 0,8173 Grm., bei 130° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,0740 Grm. Na_2CO_3.

2. 0,2380 Grm., bei 130° getrocknet, gaben beim Verbrennen mit Sauerstoff im Platinschiffchen 0,3865 Grm. CO_2 und 0,0509 Grm. H_2O und im Schiffchen einen Rückstand von Na_2CO_3, entsprechend einem Gehalte von 0,0280 Grm. CO_2, womit also die gefundene Kohlensäuremenge zu vermehren ist.

3. 0,0635 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0.0202 Grm. Na_2SO_4.

4. 0,1136 Grm., bei 110° getrocknet, gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und Kaliumbichromat 0,1953 Grm. CO_2 und 0,0284 Grm. H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$C_6H_5NaO_5$
C	—	46,93	—	46,88	47,06 %
H	—	2,38	—	2,77	2,45 „
Na	10,11	—	10,30	—	11,27 „.

Obwohl nun der Werth für Natrium zu gering ausgefallen ist, scheint doch der analytische Befund annähernd für das saure Natriumsalz einer Oxyphtalsäure zu passen. Leider reichte das Material nicht hin, um auch die Säure selbst näher zu studiren; zwar wurde die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Mutterlauge des genannten oxyphtalsauren Natriums mit Aether extrahirt, dabei resultirte aber kein krystallinischer Rückstand, sondern ein braunes Oel von saurer Reaktion, und wenn dieses Oel mit etwas Sodalösung versetzt wurde, entstand ein Niederschlag glänzender Krystallschuppen, offenbar dasselbe oxyphtalsaure Natrium wie vorher.

Digitized by Google

Was die aus diesem Versuche betreffs der Constitution zu ziehenden Schlüsse anbelangt, so muss bemerkt werden, dass der Verlauf hier nicht der bei Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Naphtalinderivate gewöhnliche gewesen ist, indem dabei der eine Benzolring so zu sagen wegoxydirt und nur durch zwei Carboxylgruppen ersetzt wird, während der andere Benzolring im Allgemeinen intact bleibt. Um unter derselben Voraussetzung die Gegenwart der Hydroxylgruppe zu erklären, liegt wohl der Gedanke am nächsten, dass die Nitrogruppe unter Einwirkung des überschüssigen Alkalis und Oxydationsmittels eliminirt und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden ist. Wenn dem so ist, würde die Bildung der Oxyphtalsäure noch einen weiteren Beweis für die heteronucleare Constitution der Nitronaphtoësäure abgeben. Wenigstens ist dieser Schluss ebenso wahrscheinlich, wie der directe Ersatz eines Wasserstoffatomes im Naphtalin durch Hydroxyl vermittelst des Kaliumpermanganates. Hierbei kommt noch in Betracht, dass Ladenburg[1]) bei der Einwirkung des Benzaldehydes auf das aus dem β-Dinitronaphtalin erhaltene Diaminchlorhydrat Chlorwasserstoffentwicklung wahrgenommen hat, ein Verhalten, das den Orthodiaminen eigen ist, weshalb auch Ladenburg sich der Meinung, das betreffende Diamin sei ein $\alpha\beta$-Derivat, hinneigt. Weil aber durch Atterberg's Versuche (a. a. O.) entschieden ist, dass im β-Dinitronaphtalin die Nitrogruppen α-Stellungen einnehmen, so bleibt für das β-Naphtylendiamin nur die (1,1′) Stellung möglich, und Ladenburgs Versuch ist unter diesem Vorbehalt ein directer Beweis für die Aequivalenz der (1,1′) Stellung im Naphtalin mit einer gewöhnlichen Orthostellung (1,2).

In anderen Fällen nahm die mit Kaliumpermanganat ausgeführte Oxydation der Nitro-α-naphtoësäure einen anderen Verlauf; so erhielt ich beim Extrahiren der angesäuerten Lösung mit Aether einen Extractionsrückstand von gelblich-weissen Nädelchen, die in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich waren. Weil sie aber nicht ein-

[1]) Ber. 11, 1650.

Digitized by Google

heitlich aussahen, und dabei klebrig waren, wurden sie mit Aether gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Die daraus erhaltenen Krystalle waren noch ein Gemenge, aber einzelne wohl ausgebildete Nadeln schmolzen bei 190° —192°. Die Ausbeute an dieser Verbindung war jedoch zu gering, um eine Bestimmung ihrer Zusammensetzung und Natur zu erlauben. Ein weiterer Oxydationsversuch gab kein besseres Resultat, es scheint vielmehr aus dem Angeführten hervorzugehen, dass die Oxydation mit Kaliumpermanganat je nach den Versuchsbedingungen verschieden verläuft, und dass gleichzeitig mehrere Produkte gebildet werden.

Das Naphtostyril enthält nach der ihm (S. 163) gegebenen Formel drei geschlossene Ringe, von denen der eine aus nur fünf Gliedern besteht. Manche Derivate dieses Körpers können natürlich, wie wir auch später sehen werden, aus den entsprechenden Derivaten der Nitro-α-naphtoësäure erhalten werden; aber das Naphtostyril ist an und für sich sehr reaktionsfähig und giebt viel leichter als die Nitrosäure Substitutionsderivate verschiedener Art.

Acetonaphtostyril.

Die dem Naphtostyril entsprechende Amidosäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der gebildeten Lösung krystallisirten feine, sternförmig gruppirte Nadeln aus, die in warmem Alkohol sehr leicht löslich waren, sich daraus in langen, weissen, haarfeinen Nadeln absetzten und nach dem Umkrystallisiren bei 125° schmolzen.

1. 0,1606 Grm. gaben bei 15° und 745,6 Mm. 10 Ccm. = 0,01168 Grm. N.

2. 0,1031 Grm. gaben 0,2814 Grm. CO_2 und 0,0479 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_6N \cdot C_2H_3O \cdot CO$
C	—	74,39	73,93 %
H	—	5,14	4,26 „
N	7,27	—	6,66 „.

Digitized by Google

Benzoylnaphtostyril.

Das Naphtostyril wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid gelinde über freiem Feuer erhitzt, so dass die Mischung zu sieden begann. Wenn alles gelöst war und das Sieden eine kurze Weile stattgefunden hatte, wurde der Kolben vom Feuer genommen, und der Inhalt erkalten gelassen, wobei alles zu einem Krystallkuchen erstarrte, der nach Auskochen mit etwas Alkohol in siedendem Eisessig gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisirten feine, farblose Nadeln, die nach dem Umkrystalliren aus Alkohol bei 170° schmolzen.

0,1955 Grm. gaben bei 15° u. 741,9 Mm. 9,4 Ccm. = 0,01093 Grm. N.

Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6CO.N.COC_6H_5$:
N 5,59	5,12 %.

Die Verbindung war ziemlich leicht löslich in warmem Eisessig und Alkohol, schwer löslich aber bei gewöhnlicher Temperatur. Das Benzoylnaphtostyril löste sich beim Erhitzen mit schwacher Natronlauge, und ging dabei in die Benzoylamidonaphtoësäure über; durch Chlorwasserstoffsäure wurde aus der Lösung ein Niederschlag von feinen Nädelchen erhalten, das Chlorhydrat der Amidosäure. Bei 100° schien das Chlorhydrat etwas HCl zu verlieren.

0,1952 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nämlich 0,0672 Grm. AgCl = 8,50 %; ber. für $C_{10}H_6CO_2H.NH.CO.C_6H_5.HCl$ 11,32 % Cl.

Das Chlorhydrat schmolz unter Aufblähen bei 178°. Wenn es in ganz wenig Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Essigsäure versetzt wurde, schied sich ein krystallinischer, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, die freie Amidosäure.

α-Naphtoylnaphtostyril.

Wenn das Naphtostyril mit α-Naphtoylchlorid zuerst auf dem Wasserbade und nachher kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt wurde, resultirte ein grüngefärbtes Produkt, welches mit Alkohol und Thierkohle ausgekocht wurde. Aus der so erhaltenen, ziemlich farblosen Lösung, setzten sich theils

Digitized by Google

Körner, theils kurze Nadeln ab, die verschiedenen Schmelzpunkt hatten, indem die Körner bei 110°, die Nadeln bei 152° schmolzen; die Körner waren dabei schwerer löslich und schieden sich zuerst aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren theils aus Eisessig, theils aus Alkohol, war das Produkt noch eine Mischung aus Körnern und Nadeln vom gemeinsamen Schmelzp. 150°. Auf mechanischem Wege die beiden Arten zu trennen gelang nicht, indem eine von Körnern ziemlich freie Masse beim Umkrystallisiren wieder beiderlei absetzte. Worin dieses eigenthümliche Verhalten seinen Grund hat, ist schwer zu sagen; vielleicht war die Temperatur bei der Einwirkung des α-Naphtoylchlorids auf das Naphtostyril zu hoch, wodurch schwer zu entfernende Nebenprodukte entstanden. Wenigstens hielt ich bei der Darstellung der folgenden Verbindung absichtlich die Temperatur so niedrig wie möglich und bekam dabei keinerlei Nebenprodukte.

0,2356 Grm. von dem bei 150° schmelzenden Körper gaben bei 16° und 736,8 Mm. 9,2 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6CON.COC_{10}H_7$:
N	4,49	4,34 %.

In warmem Alkohol war die Verbindung ziemlich löslich.

β-Naphtoylnaphtostyril.

Wurde wie die vorige Verbindung erhalten, obwohl die Temperatur bei der Reaktion niedriger gehalten wurde. Das erzielte Produkt wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand in siedendem Eisessig gelöst, aus welchem das β-Naphtoylnaphtostyril in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 197°—198° krystallisirte; es war bedeutend schwerer löslich in Alkohol, als die α-Verbindung.

0,2542 Grm. gaben bei 16,6° und 761,4 Mm. 9,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6CON.CO.C_{10}H_7$:
N	4,47	4,34 %.

Die Verbindung war sehr beständig, auch gegen kochende Alkalilauge, und ging nur allmählich in Lösung; aus dieser fiel auf Zusatz von Essigsäure ein Niederschlag heraus, der

Digitized by Google

beim Umkrystallisiren aus Aether kleine Nadeln bildete, welche bei 172° vollständig geschmolzen waren, aber schon vorher etwas erweichten; diese Verbindung war nach ihrer Bildungsweise die β-Naphtoylamido-α-naphtoësäure.

Monochlor-mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 224°—225°.

Die bei 245° schmelzende Monochlor-α-naphtoësäure wurde in rother rauchender Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung setzte sich allmählich eine in prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 224°—225° schmolz. Beim Schmelzen wurde sie unter Aufblähen zersetzt, und zwar fing die Zersetzung etwas unter 224° an. Die Säure war sehr leicht löslich in warmem Alkohol und bildete beim Erkalten der concentrirten Lösung warzenförmige Aggregate auf der Oberfläche, die nachher zum Boden sanken.

1. 0,2102 Grm. gaben 0,4036 Grm. CO_2 und 0,0535 Grm. H_2O.
2. 0,1593 Grm. gaben bei 20° und 774 Mm. 8,3 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_5ClNO_2CO_2H$
C	52,36	—	52,48 %
H	2,80	—	2,38 „
N	—	6,05	5,56 „ .

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5ClNO_2CO_2)_2Ca+3H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, bildete feine, farblose Nadeln.

0,1774 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° 0,0150 Grm. $H_2O = 8,46$ %; ber. 9,07 % H_2O; der Rückstand, 0,1624 Grm., gab 0,0450 Grm. $CaSO_4 = 8,12$ % Ca; ber. 7,39 % Ca.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze mit Jodäthyl dargestellt, schied sich aus Alkohol in harten tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 121° ab, die in Alkohol sehr leicht löslich waren.

0,1772 Grm. gaben 0,3602 Grm. CO_2 und 0,0619 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5ClNO_2CO_2C_2H_5$:
C	55,41	55,81 %
H	3,89	3,57 „ .

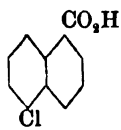
Digitized by Google

Wenn die Chlor-α-naphtoësäure mit rother rauchender Salpetersäure etwas stärker erhitzt wurde, so bildete sich noch ein anderer Körper, der beim Digeriren des Produktes mit Sodalösung zurückblieb und also indifferenter Natur war. Aus Alkohol krystallisirte diese Verbindung in goldglänzenden Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 175° schmolzen.

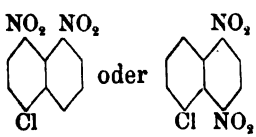
0,1992 Grm. gaben bei 16° und 747 Mm. 19,25 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$:
N	11,06	11,09 %.

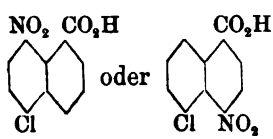
Es war also ein Dinitrochlornaphtalin. Nun schmilzt das sogenannte β-Dinitrochlornaphtalin nach Atterberg[1]) bei 180°, und trotz des etwas niedrigeren Schmelzpunktes scheint das meinige damit identisch zu sein. Aus diesem β-Dinitrochlornaphtalin hat Atterberg[2]) das δ-Trichlornaphtalin erhalten, dessen Chloratome sämmtlich α-Stellungen einnehmen. Erinnert man sich auch, dass die Verbindung durch Nitrirung der Chlor-α-naphtoësäure



entstanden ist, dass also die eine Nitrogruppe für das Carboxyl eingetreten ist, so muss das β-Dinitrochlornaphtalin entweder



sein. Die Monochlormononitro-α-naphtoësäure muss dem entsprechend nach einer der Formeln



[1]) Ber. 9, 928.
[2]) Das. 9, 1733, 1735.

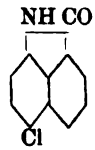
Digitized by Google

zusammengesetzt sein. Um zwischen diesen zu entscheiden, habe ich die Säure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung reducirt, wobei eine Amidosäure erhalten wurde, die schon beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in ein indifferentes Anhydrid überging. Diese Verbindung krystallisirte aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 270°.

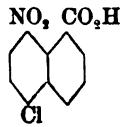
0,1807 Grm. gaben 0,1259 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5Cl.NH.CO$:
Cl	17,28	17,44 %

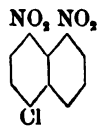
Die zuletzt erhaltene Verbindung war also ein Monochlornaphtostyril, dessen Constitution durch die Formel



auszudrücken ist. Demgemäss muss die in Frage stehende Chlornitro-α-naphtoësäure



und das β-Dinitrochlornaphtalin vom Schmelzp. 175° (180°



sein. Es mag beiläufig bemerkt werden, dass die drei α-Stellungen der Chlornitro-α-naphtoësäure im Obigen nur aus der von Atterberg für das δ-Trichlornaphtalin nachgewiesenen Constitution hervorgehen, und dass in diesem Verhältniss somit eine Bestätigung der oben behaupteten Constitution der Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° und des Naphtostyrils sich ergiebt.

Digitized by Google

Monobrom-mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 260°.

Die bei 246° schmelzende Monobrom-α-naphtoësäure wurde mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, wobei eine sehr heftige Einwirkung stattfand. Das erhaltene Produkt wurde abgesaugt und mit Ammoniak, worin es zum grössten Theil löslich war, erwärmt. Das Ammoniumsalz war ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirte in glänzenden Blättern. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und der Niederschlag erst mit wenig warmem Alkohol gewaschen und nachher in mehr Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirten kleine gelbliche Prismen, die nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol bei 260° schmolzen.

0,2764 Grm. gaben 0,1759 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5BrNO_2CO_2H$:
Br	27,03	27,08 %.

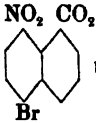
Monobromnaphtostyril.

Durch Reduktion der vorstehenden Bromnitrosäure mit Ferrosalz in ammoniakalischer Lösung und Ausfällung mit Essigsäure wurde eine Amidosäure erhalten, die durch Kochen mit Alkohol in ihr inneres Anhydrid überging. Das so erhaltene Bromnaphtostyril krystallisirte aus Alkohol in braunen Nadeln vom Schmelzp. 257°.

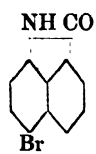
0,3385 Grm. gaben bei 16° und 775 Mm. 16,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5BrNH.CO$:
N	5,82	5,64 %.

Wie oben (S. 155) gezeigt worden, ist die Brom-α-naphtoësäure wahrscheinlich ein (1,4')-Derivat, und es muss daher die eben geschilderte Bromnitro-α-naphtoësäure



und das Bromnaphtostyril



sein.

Digitized by Google

Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° und rauchende Chlorwasserstoffsäure.

Zufälliger Weise fand ich, dass diese Säure durch rauchende Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre eigenthümlich verändert wurde, und ich wiederholte daher den Versuch, indem ich die Nitronaphtoësäure mit überschüssiger, rauchender Chlorwasserstoffsäure gegen zwei Stunden auf 140°—150° erhitzte. Das Rohr war dann im oberen Theile mit langen, feinen Nadeln erfüllt, während die Chlorwasserstoffsäure eine braungelbe Farbe angenommen hatte. Beim Oeffnen des Rohres war ein ziemlicher Druck bemerkbar; der Inhalt, der deutlich nach Naphtalin oder Chlornaphtalin roch, wurde mit viel Wasser versetzt, und der Niederschlag mit Ammoniak digerirt, worin er grösstentheils unlöslich war. Der Rückstand wurde zuerst mit Alkohol, worin er sehr schwer löslich war, ausgekocht und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Daraus wurde die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 264°—265° erhalten. Sie sublimirte auch leicht in kleinen, wolligen Nadeln.

1. 0.1162 Grm. gaben 0,1478 Grm. AgCl.
2. 0,1171 Grm. gaben bei 16° und 762,1 Mm. 6 Ccm. N.
3. 0,1865 Grm. gaben 0,3793 Grm. CO_2 und 0,0454 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{10}H_4Cl_2NH.CO$
C	—	—	55,46	55,46 %
H	—	—	2,63	2,10 „
Cl	31,41	—	—	29,83 „
N	—	6,09	—	5,88 „

Es war also ein Dichlornaphtostyril gebildet worden. Die Ausbeute war sehr gut, und es muss entschieden als das Hauptprodukt der Reaction angesehen werden. Es ist dies eine sehr eigenthümliche und bis jetzt wahrscheinlich selten beobachtete Wirkungsweise der Chlorwasserstoffsäure, die dem schon längst bekannten Verhalten des Chlor- und Bromwasserstoffs gegenüber dem Chinon an die Seite zu stellen ist. Chlor- und Bromwasserstoffsäure geben nämlich

Digitized by Google

mit dem Chinon chlor- und bromsubstituirtes Hydrochinon, wie nach einander Wöhler[1]), Wichelhaus[2]), Levy und Schultz[3]) und schliesslich Sarauw[4]) gezeigt haben. Dieser Vorgang kann aus mehreren Gründen nicht als eine einfache Addition von Chlor- und Bromwasserstoff aufgefasst werden, sondern muss vielmehr in zwei Phasen gedacht werden:

die erste reducirend:

$$C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2,$$

die zweite chlorirend:

$$C_6H_4(OH) + Cl_2 = C_6H_3Cl.(OH)_2 + HCl.$$

Dass Chlor- und Bromwasserstoff wirklich unter Umständen nur reducirend einwirken, geht daraus hervor, dass im ersten Stadium der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf das Chinon ein chlor- und bromfreies Reduktionsprodukt, das Chinhydron, gebildet wird; ausserdem haben Levy und Schultz, sowie Sarauw beim Einwirkenlassen von Chlor- und Bromwasserstoff auf Tetrachlorchinon nur Tetrachlorhydrochinon bekommen. Das Brom wurde dabei in Freiheit gesetzt, aber es muss dahingestellt bleiben, ob auch das Chlor frei wurde, wenigstens wurde es nicht bei dem Versuche deutlich constatirt.

In analoger Weise kann man sich auch vorstellen, dass bei der Nitro-α-naphtoësäure die Reaction in zwei Stufen verläuft:

$$C_{10}H_6NO_2CO_2H + 6HCl = C_{10}H_6NH.CO + 3H_2O + 3Cl_2$$
$$C_{10}H_6NH.CO + 3Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2NH.CO + Cl_2 + 2HCl.$$

Wenn nun das Dichlornaphtostyril das einzige Reactionsprodukt gewesen wäre, so hätte man natürlich beim Oeffnen des Rohres freies Chlor finden müssen; dem war aber nicht so, denn der Rohrinhalt zeigte weder durch seinen Geruch, noch durch seine Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier die Gegenwart von freiem Chlor an. Das bei der Reaction wahrscheinlich freigewordene Chlor muss daher in irgend

[1]) Ann. Chem. **51**, 155.
[2]) Ber. **12**, 1500.
[3]) Das. **13**, 1427.
[4]) Ann. Chem. **209**, 99.

Digitized by Google

einer Weise wieder gebunden worden sein; ich erwartete zunächst in dem ammoniakalischen Auszuge des Reactionsproduktes eine gechlorte Nitronaphtoësäure zu finden, gemäss der Gleichung:

$$2C_{10}H_6NO_2CO_2H+3HCl=C_{10}H_4Cl_2NH.CO+C_{10}H_5ClNO_2CO_2H-3H_2O.$$

Es zeigte sich aber bald, dass die Hauptmasse des durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Ammoniakextrakte erhaltenen Niederschlages aus unveränderter Nitro-α-naphtoësäure bestand, indem sie schon nach einmaligem Lösen in Alkohol in harten, braunroth gefärbten Prismen vom Schmelzp. 213°—214° krystallisirte. Die obige Gleichung war also bei der Reaction nicht in merkbarer Weise zur Geltung gekommen, und man muss daher wohl annehmen, dass neben der Hauptreaction in Folge des Ueberschusses an Chlor andere und tiefere Zersetzungen im Moleküle eingetreten sind, was auch den auffallenden Geruch nach Naphtalin oder Chlornaphtalin des Rohrinhaltes erklären kann.

Für das theoretische Verständniss des Vorganges wäre es allerdings am einfachsten, wenn ein Trichlornaphtostyril gebildet wäre:

$$C_{10}H_6NO_2CO_2H + 3HCl = C_{10}H_3Cl_3NH.CO + 3H_2O,$$

aber die Analysen haben bei allen Versuchen nur ein Dichlornaphtostyril ergeben.

Die Neigung des Chlorwasserstoffs, in Reaction mit der Nitro-α-naphtoësäure zu treten, ist sehr ausgeprägt und giebt sich auch kund bei den Versuchen, die Nitrosäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure zu reduciren; nachdem die Mischung erwärmt ist, tritt bald eine heftige Reaction ein, und das Produkt besteht aus einem oder mehreren gechlorten Naphtostyrilen. Schliesslich habe ich auch die Nitrosäure in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Zinn und rauchender Chlorwasserstoffsäure die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt: schon während des Kochens und noch mehr nach dem Erkalten schieden sich kleine, gelbe Nadeln aus, die in Ammoniak unlöslich waren und nach dem Umkrystallisiren gegen 251° schmolzen.

Digitized by Google

0,1946 Grm. gaben 0,1435 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5ClNH.CO$:
Cl	18,24	17,44 %.

Dieses Produkt war jedoch nicht rein; denn der Schmelzpunkt fiel nach erneutem Umkrystallisiren nicht hinreichend scharf aus (255°—264°). Vielleicht lag ein Gemisch mehrerer Monochlorverbindungen vor; die Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten Mono- und Dichlor- und -bromderivate des Naphtostyrils sind nämlich einander ziemlich gleich.

Dass Chlorwasserstoff allein in alkoholischer Lösung auf die Nitro-α-naphtoësäure zur Bildung eines Chlornaphtostyrils einzuwirken vermag, ist unwahrscheinlich, wenigstens muss die Reaction dann sehr langsam vor sich gehen. Die Gegenwart eines Reductionsmittels erleichtert dagegen, wie es scheint, die Wirkung des Chlorwasserstoffs; die Reaction kann daher in folgender Weise versinnlicht werden:

$$C_{10}H_5NO_2CO_2H + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5ClNH.CO + 3H_2O.$$

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass die Chlorwasserstoffsäure nicht nur bei hoher Temperatur und starkem Druck, sondern sogar auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung gleichzeitig reducirend und chlorirend auf die Perinitro-α-naphtoësäure einwirkt.

Bromwasserstoffsäure zeigte ein ähnliches Verhalten. Wenn die Nitrosäure mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,49 im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 160°—170° erhitzt worden war, so bildete sich ein Produkt, welches dem mit rauchender Chlorwasserstoffsäure unter denselben Umständen erhaltenen ganz ähnlich war. Nach dem Waschen mit Ammoniak wurde es in Eisessig gelöst und krystallisirte daraus in goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 265°.

0,1535 Grm. gaben 0,1787 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Br_2NH.CO$:
Br	49,25	48,92 %.

Die Ausbeute an diesem Dibromnaphtostyril war sehr gross.

Digitized by Google

Mit Jodwasserstoffsäure habe ich aus der Nitrosäure nur Naphtostyril erhalten; der Jodwasserstoff wirkt also nur reducirend ein.

Uebrigens lassen sich chlor- und bromsubstituirte Naphtostyrile auch direct aus dem Naphtostyril erhalten und zwar besonders leicht die Diderivate.

Dichlornaphtostyril wurde in dieser Weise gebildet, wenn Wasser, worin das Naphtostyril aufgeschlämmt war, mit Chlorgas gesättigt wurde. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorgeruches wurde das Produkt mit wenig Alkohol ausgekocht, und der Rückstand in Alkohol gelöst, woraus gelbe Nadeln vom Schmelzp. 262° krystallisirten.

0,1949 Grm. gaben 0,2280 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Cl_2NH.CO$:
Cl	28,73	29,83 %.

Die Verbindung war also nicht ganz rein, und man muss wiederholt und andauernd das Produkt mit Chlorgas behandeln, um das Naphtostyril vollständig in ein Dichlorderivat überzuführen, während die Nitrosäure durch Einwirkung rauchender Chlorwasserstoffsäure mit einem Schlage ein reines Dichlornaphtostyril giebt und zwar wahrscheinlich dasselbe wie oben.

Dibromnaphtostyril wurde auch leicht erhalten, dadurch dass ein grosser Ueberschuss an Brom auf in Wasser suspendirtes Naphtostyril lange und unter Erwärmen auf dem Wasserbade einwirkte; noch leichter und auch reiner erhält man den Körper, wenn Brom zu einer erwärmten, mit etwas Jod versetzten Eisessiglösung des Naphtostyrils gesetzt wird. Sogleich nach dem Zugeben des Broms scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Nachdem das freie Brom mit Schwefeldioxyd entfernt war, wurde das Produkt zum Reinigen mit kochendem Alkohol ausgewaschen, und der Rückstand entweder aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 268°—270° erhalten wurde.

Digitized by Google

0,1927 Grm. gaben 0,2273 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Br_2NH.CO$:
Br	50,19	48,93 %.

Als Lösungsmittel für die Verbindung ist der Eisessig dem Alkohol vorzuziehen, weil sie im ersteren viel löslicher ist und daraus in grösseren Krystallen anschiesst. Sie lässt sich auch in feinen Nadeln sublimiren.

Acetodibromnaphtostyril.

Das vorstehend beschriebene Dibromnaphtostyril wurde mehr als 5 Stunden lang mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Das Dibromnaphtostyril ist schwer löslich in dem Säureanhydrid, wogegen die gebildete Acetylverbindung darin ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten kleine, gelbe Nadeln aus, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 185°.

0,2530 Grm. gaben bei 18,2° und 765 Mm. 8,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4Br_2N.C_2H_3O.CO$:
N	4,02	3,79 %.

Das Dibromnaphtostyril ist sehr schwer löslich in verdünnter Alkalilauge und verhält sich also verschieden von dem Naphtostyril selbst. Die Darstellung verschiedener Salze bietet daher grosse Schwierigkeiten.

Das Dibromnaphtostyril wurde mit rauchender Salpetersäure erwärmt und dabei allmählich vollständig gelöst. Nach einigen Tagen hatten sich aus der Lösung wohl ausgebildete gelbe Prismen abgesetzt, die bei über 290° schmolzen. Die Verbindung war bromfrei, und die Bromatome waren durch Nitrogruppen ersetzt worden.

0,1714 Grm. gaben bei 16,6° und 758,1 Mm. 23,8 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_2NH.CO$:
N	16,41	16,21 %.

Es geht aus einem späteren Versuche als wahrscheinlich hervor, dass die eine Nitrogruppe dieses Dinitronaphtostyrils in demselben Benzolring wie die NH-Gruppe und in Parastellung zu ihr steht. Dasselbe wird somit auch mit

Digitized by Google

dem einen Halogenatome des Dichlor- und Dibromnaphtostyrils der Fall sein.

Die Leichtigkeit, mit der die Bromatome hier durch Nitrogruppen eliminirt werden, mag besonders betont werden; auch bei anderen Verbindungen, wenn auch nicht häufig, kommt dieselbe Reaction vor.

Mono-nitronaphtostyril vom Schmelzp. 300°.

Das Naphtostyril wurde in Eisessig gelöst, und zur kalten Lösung etwas Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42 gesetzt. Um die Reaction zu fördern, wurde die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, wobei fast momentan das Ganze zu einer Masse feiner Nadeln erstarrte, die wenigstens zwei Verbindungen enthielt. Denn beim Kochen mit Alkohol löste sich ein Theil und krystallisirte in hellgelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt gegen 235° lag, aber nicht scharf genug. Der grösste Theil des Produktes war jedoch fast unlöslich in Alkohol, löste sich aber in Eisessig und krystallisirte daraus in orangegelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei gegen 300° schmolzen.

1. 0,1545 Grm. der bei 300° schmelzenden Verbindung gaben bei 16,3° und 768 Mm. 16,9 Ccm. N.

2. 0,1811 Grm. gaben 0,4080 Grm. CO_2 und 0,0576 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_5NO_2NH.CO$
C	—	61,47	61,68 %
H	—	3,53	2,80 „
N	13,03	—	13,08 „ .

Dass auch die gegen 235° schmelzende Verbindung ein Mononitronaphtostyril war, geht aus der Analyse hervor.

0,1750 Grm. gaben bei 16,4° und 757,2 Mm. 19,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NO_2NHCO$:
N	13,09	13,08 %.

Dieses Nitronaphtostyril wurde nur in geringer Menge gebildet, und es war sehr schwer, dasselbe zu reinigen; denn der Schmelzpunkt fiel, trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, nicht scharf genug aus.

Digitized by Google

Amidonaphtostyril.

Das Nitro-naphtostyril vom Schmelp. 300° wurde mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei ein zinnfreies Chlorhydrat in gelben, feinen Nadeln ausfiel. In Wasser war das Chlorhydrat ziemlich leicht löslich, und diese Lösung gab bei Zusatz von Ammoniak eine voluminöse Masse rother Nadeln, die in Alkohol leicht löslich waren und daraus in rothen breiten Nadeln vom Schmelp. 239°—240° krystallisirten. Die Amidoverbindung löst sich auch in heissem Wasser.

0,1810 Grm. gaben bei 16,4° und 760,5 Mm. 23,3 Ccm. N.

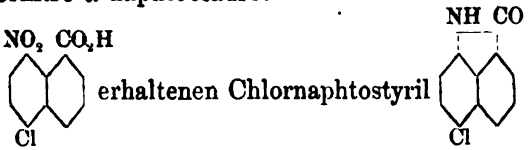
	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NH_2NH.CO$:
N	15,27	15,21 %.

Das Chlorhydrat wurde leicht dadurch erhalten, dass die Lösung des Amidonaphtostyrils in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit etwas rauchender Säure versetzt wurde, wobei ein reichlicher Niederschlag gelber Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates lag über 290°.

0,1850 Grm. gaben 0,1245 Grm. AgCl.

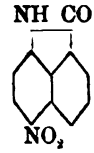
	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NH_2NHCO.HCl$:
Cl	16,64	16,10 %.

Das Amidonaphtostyril wurde nach Sandmeyer's Methode mit einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Kupferchlorür und Kaliumnitrit behandelt, wobei eine Verbindung ausfiel, die grösstentheils in warmem Alkohol leicht löslich war. Aus der Lösung setzten sich nach dem Eindampfen lange, haarfeine Nadeln ab, die, weil sie kein einheitliches Aussehen hatten, nachher sublimirt wurden und dann in langen, gelben Nadeln anschossen, deren Schmelzpunkt gegen 262° lag. Aus einer Chlorbestimmung ging ausserdem hervor, dass diese Nadeln ein Monochlorderivat des Naphtostyrils waren; die Verbindung muss also mit dem durch Reduction der Chlornitro-α-naphtoësäure:



Digitized by Google

identisch gewesen sein. Der Schmelzpunkt des letzteren ist zwar bei 270° gefunden, wie oben angegeben, der Unterschied mag jedoch wahrscheinlich auf einer Verunreinigung beruht haben, denn auch in Bezug auf Aussehen und Sublimirbarkeit waren die Verbindungen ganz gleich. Dem hier in Rede stehenden Nitronaphtostyril kommt die Constitution



zu.

Dinitronaphtostyril.

Das vorstehende Nitronaphtostyril vom Schmelzp. 300° wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,43 gekocht, wobei es in Lösung ging. Nach dem Erkalten schied sich eine Masse kleiner Krystallnadeln aus, deren Farbe gelb war. und deren Schmelzpunkt zu hoch lag, um bestimmt werden zu können.

0,1856 Grm. gaben bei 16° und 761,4 Mm. 25 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_2NHCO$:
N	16,02	16,21 %.

Bei einer anderen Gelegenheit wurde das Naphtostyril selbst mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, was eine sehr heftige Reaction hervorrief; wenn diese etwas nachgelassen, wurde auf dem Wasserbade erhitzt, und sodann Wasser zugesetzt, wodurch ein gelber Niederschlag erhalten wurde. Nach Digeriren desselben mit Ammoniak wurde der ungelöste Rückstand in kochendem Eisessig gelöst, woraus die Verbindung in kleinen, rhombischen Tafeln krystallisirte, sehr schwer löslich auch in warmem Eisessig und noch mehr in Alkohol. Der Schmelzpunkt lag über 290°. Die aus Eisessig erhaltene Krystallmasse wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand zur Analyse verwendet.

0,1666 Grm. gaben bei 15,6° und 757,5 Mm. 22,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_2NHCO$:
N	15,93	16,21 %.

Digitized by Google

Gegen Essigsäureanhydrid war das Dinitronaphtostyril ziemlich indifferent; denn weder beim Kochen am Rückflusskühler noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 130°—140° war die erwartete Acetylverbindung gebildet worden, wenigstens war das Aussehen des Produktes unverändert und der Schmelzpunkt lag über 290°.

Wahrscheinlich ist dieses Dinitronaphtostyril, nach dem Aussehen und Schmelzpunkt zu schliessen, identisch mit dem oben beschriebenen, aus dem Dibromnaphtostyril durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure hervorgegangenen.

Naphtostyrilchinon.

Zu einer heissen Lösung des Naphtostyrils in Eisessig wurde Chromsäure gesetzt, wobei eine heftige Reaction eintrat. Beim Versetzen der grünen Lösung mit viel Wasser wurde ein rother, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, welcher in Alkohol sehr schwer löslich war und daher nach dem Auskochen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Verbindung schoss dann in langen, rothen Nadeln an, die gegen 278°, nicht ganz scharf schmolzen.

1. 0,1390 Grm, gaben 0,3346 Grm. CO_2 und 0,0406 Grm. H_2O.
2. 0,1816 Grm. gaben bei 12,8° und 763,3 Mm. 10,4 Ccm. N.
3. 0,1939 Grm. gaben 0,4707 Grm. CO_2 und 0,0608 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{10}H_4O_2NHCO$
C	65,75	—	66,22	66,33 %
H	3,23	—	3,45	2,51 „
N	—	6,90	—	7,03 „

Das Chinon war ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig und krystallisirte beim Erkalten grösstentheils wieder aus; es löste sich leicht in Alkalien mit braunrother Farbe. Durch Aussehen und Eigenschaften erinnerte es sehr an das β-Naphtochinon; um zu sehen, ob wirklich ein Derivat desselben vorlag, habe ich es mit Orthotoluylendiamin behandelt, in der Hoffnung, ein Chinoxalin zu bekommen, und der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Digitized by Google

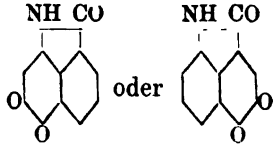
Naphtostyril-toluchinoxalin.

Das Chinon wurde in warmem Eisessig gelöst, und zur erkalteten Lösung eine Eisessiglösung des Toluylendiamins gesetzt; nach kurzer Weile schied sich aus der Lösung ein gelbes Krystallpulver ab, dessen Schmelzpunkt über 290° lag. Weil es nicht möglich war, die Verbindung in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten, wurde sie durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Alkohol gereinigt.

1. 0,1038 Grm. gaben bei 17,6° und 751,7 Mm. 12,8 Cem. N.
2. 0,0739 Grm. gaben 0,2024 Grm. CO_2.
3. 0,1322 Grm. gaben bei 16,4° und 761,7 Mm. 16,2 Cem. N.
4. 0,1640 Grm. gaben 0,4498 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$NHCOC_{10}H_4N_2C_6H_3CH_3$
C	—	74,69	—	74,81	75,79 %
H	—	—	—	4,32	3,86 „
N	14,4	—	14,56	—	14,73 „.

Wie aus den Analysen ersichtlich, war die Verbindung nicht ganz rein, obwohl kein Zweifel betreffs ihrer Zusammensetzung obwalten kann. Wahrscheinlich enthielt sie etwas unverändertes Chinon. Die Bildung des Chinoxalins beweist nun, dass das Naphtostyrilchinon den Orthodiketonen anzureihen ist, und somit ein Derivat des β-Naphtochinons sein muss, was auch a priori vorherzusehen war, weil im Naphtostyril schon zwei benachbarte α-Stellungen besetzt sind. Es ist jedoch bis jetzt unentschieden, welche von den beiden Formeln



ihm zukommt.

Wie das β-Naphtochinon scheint auch das Naphtostyrilchinon eine Verbindung mit dem Anilin zu geben, wenn es mit Anilin und Alkohol erhitzt wird; das erhaltene Produkt hat eine intensiv rothviolette Farbe; es ist mir jedoch wegen Mangels an Material nicht gelungen, das Anilinderivat analysenrein zu erhalten.

Digitized by Google

Nitronaphtostyrilchinon.

Das Chinon wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Nach einigem Stehen setzten sich ziemlich grosse Krystalle ab, und bei Zusatz von Wasser fiel noch etwas mehr aus. Aus Eisessig krystallisirte die Verbindung in breiten Nadeln oder Tafeln von orangerother Farbe, die unter starkem Aufblähen gegen 285° schmolzen. Die Verbindung war kaum löslich in kochendem Alkohol und sehr schwer löslich in kochendem Eisessig.

0,1796 Grm. gaben bei 16° und 754 Mm. 17,5 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_3NO_2O_2NHCO$:
N	11,47	11,47 %.

Das Naphtostyrilchinon, dessen Untersuchung ich gegenwärtig wegen Mangels an Material nicht habe weiterführen können, wird ein gutes Ausgangsmaterial für das in manchen Beziehungen zweifelsohne interessante Studium der β-Naphtochinoncarbonsäure und der entsprechenden Dioxy-α-naphtoësäure, sowie deren Derivate abgeben.

(Schluss folgt.)

Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten;

von

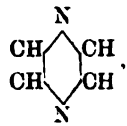
O. Widman.

Mit der wachsenden Anzahl neu entdeckter Verbindungen hat sich die Nomenclatur in der aromatischen und noch mehr in der Alkaloïdreihe als sehr mangelhaft und sogar „arg verwirrt“[1]) gezeigt. Dies ist besonders der Fall hinsichtlich der Verbindungen, welche mehrere Stickstoffatome, resp. Sauerstoff-, Schwefelatome, in einem Kerne

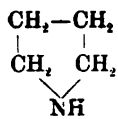
[1]) Beilstein, Handb. d. org. Chemie, II. Aufl. S. 126.

Digitized by Google

enthalten — gerade Verbindungen, welche gegenwärtig mit grösstem Eifer studirt werden. Oft ist der erste Name innerhalb einer Körperclasse in Rücksicht auf die Darstellungsweise gewählt worden, und dann sind nachfolgende Forscher, trotz der Unzweckmässigkeit, um nicht Verwirrungen durch Veränderung von einmal eingeführten Benennungen zu verursachen, in der einmal gegebenen Richtung fortgeschritten, bis dass die Consequenzen zu Collisionen geführt haben. Oft haben so dieselben Verbindungen von verschiedenen Forschern verschiedene Namen bekommen. Hierfür giebt es bekanntlich viele Beispiele. Ich will nur auf ein kleines Gebiet der Alkaloïdreihe hinweisen. Die wichtige Muttersubstanz:



deren Dimethylverbindungen zuerst von V. Meyer entdeckt und als „Ketine" bezeichnet wurden, ist von Mason[1] „nach Vorschlag des Hrn. Prof. Merz" und übrigens auch von Wolff[2]) „Pyrazin", von V. Meyer[3]) aber, der den Namen Ketin später unzweckmässig fand, „Aldin" benannt worden. Nun ist aber, wie schon V. Meyer hervorgehoben hat, der Name „Pyrazin" gleichzeitig von L. Knorr[4]) in einer ganz anderen Bedeutung angewendet und zwar, um den Kern:



zu bezeichnen. Das „Hexahydroaldin" benennt Merz[5], „Piperazin", Ladenburg[6]) aber „Piperazidin" u. s. w.

Diese Verwirrung beweist am besten, dass ein System für die Nomenclatur der fraglichen Verbindungen ganz fehlt. Dieser Mangel hat aber zur Folge gehabt, dass die schon

---

[1]) Ber. 20, 268. [2]) Das. 20, 433. [3]) Das. 21, 20.
[4]) Ann. Chem. 238, 144. [5]) Ber. 20, 268. [7]) Das. 21, 762.

Digitized by Google

gebräuchlichen Benennungen ganz und gar nicht durchsichtig sind, und dass es nunmehr sehr schwierig ist, alle diese fast unzähligen, nach verschiedenen Principien gewählten Namen für Verbindungen, die jedoch hinsichtlich der Constitution in naher Beziehung zu einander stehen, ja sogar zuweilen identisch sind, im Gedächtniss zu behalten. Eine neue, wirklich rationelle, auf festen Principien gebaute Nomenclatur ist daher sehr von Nöthen.

Was den Zeitpunkt für die Durchführung einer solchen anbetrifft, so ist es einerseits wichtig, dass die Reform so bald wie möglich ins Werk gesetzt wird, ehe die älteren Namen sich zu fest eingebürgert haben, andererseits aber müssen die neuen Benennungen so praktisch und systematisch sein und eine so grosse Tragweite besitzen, dass sie dem Bedürfniss entsprechen, nicht nur für die jetzige, sondern auch für eine möglichst lange, künftige Zeit. Ich glaube, dass man schon jetzt den Umfang des fraglichen Gebietes genug überblicken kann, und dass der Zeitpunkt daher gegenwärtig nicht zu früh anzusehen ist. Seit einigen Jahren habe ich über ein neues System für diese Nomenclatur nachgedacht, und erlaube mir im Folgenden dasselbe zur Prüfung vorzulegen. Die nächste Veranlassung dazu haben mir theils das Redigiren einiger Abhandlungen[1]), welche hierher gehörende Körper behandeln, theils auch mehrere in jüngster Zeit von Hinsberg, Hantzsch, V. Meyer u. a. gemachte partielle Vorschläge gegeben.

Die Principien für eine zweckmässige Namengebung müssen, wie mir scheint, unter anderem die folgenden sein:

1. Die Namen beziehen sich auf die Constitution, nicht aber auf die erste Darstellungsweise.

2. Die Namen werden so gebildet, dass die Constitution daraus ohne weiteres gefolgert werden kann.

3. Analogie in der Constitution muss sich durch Analogie in der Namenbildung kund geben.

4. In der Namengebung hat man sich an bestehende Verhältnisse so nahe wie möglich anzuschliessen.

---

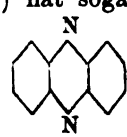
[1]) Vergl. das folgende Heft dieses Journals.

Digitized by Google

5. Die Namen müssen so kurz sein, wie ohne Vernachlässigung der obigen Sätze möglich ist.

Um allen diesen Principien zu entsprechen, ist es nöthig, dass die Namengebung streng systematisch wird, und dass jeder Buchstabe womöglich seine besondere Bedeutung erlangt.

Was nun zunächst die Nomenclatur in der Chinoxalinreihe betrifft, so ist diese durch die Abhandlung von Hinsberg[1]) zwar auf den Punkt gestellt, dass sie als praktisch und anwendbar angesehen werden kann; sie ist jedoch meiner Meinung nach nicht befriedigend. Selbst der Name „Chinoxalin" ist nicht glücklich erwählt, was sich daraus leicht erklärt, dass Hinsberg wahrscheinlich nicht völlig voraussehen konnte, wie grosse Bedeutung und Ausdehnung die neue Körperclasse bekommen würde, als er seine schönen Arbeiten innerhalb der Chinoxalinreihe begann. „Chinoxalin" lautet ja ähnlich wie „Glyoxalin"; bei einer rationellen Nomenclatur ist man demnach berechtigt, vorauszusetzen, dass die beiden Körperklassen in naher Beziehung zu einander stehen, was ja doch keineswegs der Fall ist. Weiter ist das Chinoxalin mit dem „Pyrazin" (Merz) oder „Aldin" (V. Meyer), ebenso wie das Chinolin mit dem Pyridin, sehr nahe verwandt. Es wäre natürlich im höchsten Grade wünschenswerth, dass diese Verwandtschaft in den Benennungen hervorleuchtete. Aus „Chinoxalin" ein abgeleitetes Wort zu bilden, durch welches dies besser als in „Aldin" oder „Pyrazin" der Fall würde, ist wohl doch kaum möglich. Ausserdem steht auch Chinoxalin in naher Beziehung zu anderen stickstoffhaltigen Kernen, welche zwei Stickstoffatome neben Kohlenstoffatomen und zwar in der Ortho- oder der Metastellung enthalten. Auch hier macht sich derselbe Wunsch geltend, zu dessen Erfüllung die Bezeichnung „Chinoxalin" sich ebenso schlecht eignet. Merz[2]) hat sogar dem Chinoxalinderivat,



,

[1]) „Zur Nomenclatur in der Chinoxalinreihe", Ber. 20, 21.
[2]) Ber. 19, 725.

Digitized by Google

einen besonderen Namen „Phenazin“ geben müssen, welchen Hinsberg selbst annimmt, indem er diejenigen Chinoxaline, welche den Stickstoffkern „zwischen zwei ringförmigen Gebilden“ enthalten, „Azine“ nennt.

Um ein zweckmässiges System der Nomenclatur zu bekommen, glaube ich, wie O. N. Witt[1]), dass es nöthig ist, dem Namen „Azin“ eine ausgedehntere Bedeutung zu geben. Witt bezeichnet alle Chinoxaline als Azine. Ich möchte jedoch noch einen Schritt weiter gehen, indem ich die Witt'schen Azine aus gewissen, unten zu entwickelnden Gründen, „Piazine“ nenne und als

„Azin“ jede Verbindung bezeichne, welche einen sechsgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von neun Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält.

Man kann sich nun Verbindungen denken, welche ausser Kohlenstoff ein, zwei, drei, vier u. s. w. Stickstoffatome in dem sechsgliederigen Kerne enthalten. Diese bezeichnet man als Monazine, Diazine, Triazine, Tetrazine u. s. w.

Zu den Monazinen wären mithin Pyridin und seine Derivate, sogar Chinolin, Akridin u. a. zu rechnen. Natürlicher Weise ist es nicht meine Meinung, irgend eine Namensänderung in diesen Körperreihen vorzuschlagen, da dies ganz unpraktisch und unnöthig wäre.

Die Diazine zerfallen in drei grosse Klassen, je nachdem sich die Stickstoffatome zu einander in Para-, Meta- oder Orthostellung befinden. Diese unterscheidet man zweckmässig mit den gewöhnlichen Bezeichnungen. Der erste Repräsentant für die Paraklasse sollte demgemäss „Paradiazin“ heissen. Dieses Wort würde jedoch zu lang werden, weshalb man es zu Piazin abkürzen kann, worin P para und i (di) zwei bedeutet. Der Name „Piazin“ giebt somit von selbst kund, dass er eine Verbindung bezeichnet, welche einen aus 4 Kohlenstoff- und 2 in der Parastellung befindlichen Stickstoffatomen bestehenden, mit neun Bindungen zusammengeschlossenen Kern enthält. In Uebereinstimmung

[1]) Ber. 19, 2791.

Digitized by Google

hiermit bekommen die anderen zwei Klassen die Namen Miazin und Oiazin:

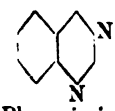
Piazin
(Merz' Pyrazin)
(V. Meyer's Aldin).

Miazin
(Pinner's Pyrimidin[1])

Oiazin

Aus diesen drei Muttersubstanzen kann man nun Verbindungen ableiten, welche einen mit dem Stickstoffkern verbundenen Benzolkern enthalten. Diesen Benzolkern bezeichnet man zweckmässig mit der Vorsilbe „Phen"- (Phenylen-)[2]. Das Chinoxalin möchte ich somit Phenpiazin, die u. a. von Lellmann und Stickel in ihrer Abhandlung: „Ueber Benzylenderivate"[3]) beschriebenen Körper Phenmiazinderivate und die von v. Richter[4]) und von mir[5]) dargestellten Körper von der s. g. „Cinnolinreihe" Phenoiazinderivate nennen.

Phenpiazin
(Chinoxalin)



Phenmiazin
(Dehydromethylenbenzylenamidin[5])
(Weddige's Chinazolin[6])

Phenoiazin
(Cinnolin)

Das Phenoiazin kann jedoch auch in einer zweiten Form existiren[7]) nämlich:

---

[1]) Ber. 18, 760.

[2]) Vergl. Merz und Hinsberg's „Phenazin", Bernthsen's „Phenazoxin" u. a. Namen, in welchen „Phen" in derselben Bedeutung schon Anwendung gefunden hat.

[3]) Ber. 19, 1604. [4]) Das. 16, 677. [5]) Das. 17, 722.

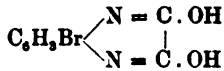
[6]) Dies. Journ. [2] 36, 141.

[7]) Siehe solche Verbindungen: R. Henriques, Ber. 21, 1607; B. Hötte, dies. Journ. [2] 35, 265 u. a.

Digitized by Google

Diese Form scheint mir zweckmässig als β-Phenoiazin bezeichnet werden zu können, weil die beiden Stickstoffatome in der β-Stellung der Naphtalinreihe vorhanden sind, während dass die erste einfach Phenoiazin oder α-Phenoiazin genannt werden kann, da sie ein Stickstoffatom in der α-Stellung enthält.

Diese hier entwickelte Bezeichnungsweise bietet in noch einer Hinsicht einen Vortheil dar. Man kann mit ihr ohne weiteres leicht ausdrücken, in welchem Kerne sich Substituenten befinden, was mit den jetzt gebräuchlichen Benennungen Chinoxalin, Cinnolin u. s. w. nicht möglich ist, z. B.:



Bromphendioxypiazin (Bromdioxychinoxalin).

Um die nähere Natur noch complicirterer Diazinderivate anzugeben, braucht man nur dasselbe System durchzuführen. Ich führe hier einige Beispiele aus der Piazin- (Chinoxalin-) reihe an:

$C_6H_4-C_2N_2H_2$, Phenpiazin (Chinoxalin)
$CH_3 . C_6H_3-C_2N_2H_2$, Tolupiazin (Toluchinoxalin)
$C_{10}H_6-C_2N_2H_2$, Naphtopiazin
$C_{14}H_8-C_2N_2H_2$, Anthrapiazin
$C_6H_4-N_2-C_6H_4$, Diphenpiazin (Phenazin)
$C_{10}H_6-N_2-C_6H_4$, Naphtophenpiazin
$C_{10}H_6-N_2-C_{10}H_6$, Dinaphtopiazin
$C_{14}H_8-N_2-C_{10}H_6$, Anthranaphtopiazin.

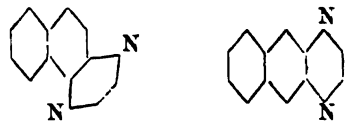
Wenn man nur festhält, dass der complicirtere stickstofffreie Kern zuerst genannt wird, kann man auch Phenanthrenderivate unzweideutig nach denselben Principien benennen. Das „Anthraphenpiazin" ist demgemäss ein Anthracenabkömmling: $C_{14}H_8-N_2-C_6H_4$, das „Phenanthrapiazin" aber leitet sich aus Phenanthren ab und besitzt die Zusammensetzung: $C_{14}H_8-C_2N_2H_2$.

Man hat indessen viele Verbindungen, in welchen der Diazinkern auf verschiedene Weisen in einen Naphtalin- (resp.

Digitized by Google

Anthracen-)kern eingreift. Dies kann z. B. bezüglich des Piazinkerns auf zwei Weisen geschehen:

I. II.



Nach den bei den Phenoiazinen entwickelten Gründen kann man I als α-Naphtopiazin, II als β-Naphtopiazin bezeichnen. Von Naphtooiazinen sind sogar 4 Isomere möglich, welche zweckmässig auf gleichartige Weise unterschieden werden können. Es dürfte genügen, hier zwei anzuführen:

α-Naphto-α-oiazin β-Naphto-β-oiazin.

Das einfache Triazin kann in drei isomeren Formen, symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart gedacht werden, welche man in der gewöhnlichen Weise mit s, a und v bezeichnen kann. Von den Phentriazinen sind zwei Formen möglich:

I. II.

α-Phentriazin β-Phentriazin

von welchen I mit α, II mit β zu bezeichnen sind, da I zwei Stickstoffatome in zwei α-Stellungen, II in zwei β-Stellungen enthält.

Dasselbe System lässt sich auch für die Benennung der einen fünfgliedrigen Stickstoffkern enthaltenden Verbindungen anwenden. Entsprechend dem Namen „Azin“ in der

Digitized by Google

Reihe der sechsgliedrigen Kerne hat man hier überaus zweckmässig den Namen „Azol“ in Anwendung zu bringen, wie dies, im Zusammenhang mit andern Worten, schon mehrmals geschehen ist (vergl. Pyrazol, Indazol, Chinazol, Carbazol, Urazol, Triazol, Tetrazol etc.[1]), um einen fünfgliederigen Stickstoffkern zu bezeichnen.[2])

Ein „Azol“ ist demnach jede Verbindung, welche einen fünfgliederigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von sieben Bindungen zusammengehaltenen Kern aufweist.

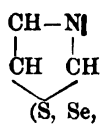
Das Azol selbst wäre also mit Pyrrol identisch und Indol wäre „Phenazol“. Natürlich will ich nicht vorschlagen, diese zwei so überaus gebräuchlichen Namen abzuändern. Uebrigens hat man hier wie bei den „Azinen“ Diazole, Triazole und Tetrazole zu unterscheiden.

Bei den Diazolen hat man unter der Voraussetzung, dass die zweiwerthige Gruppe stets als NH vorhanden ist, nur zwei Isomeriefälle zu berücksichtigen, nämlich:

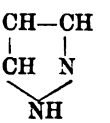
---

[1]) Das von Baurath (Ber. 21, 818) neuerdings beschriebene α-Styrilpyridin ist von seinem Entdecker „Stilbazol“ benannt worden, welcher Name aber gegen alle Consequenz streitet und statt dessen als Stilbazin formulirt werden muss.

[2]) Hantzsch (Ber. 21, 946) hat zwar unlängst vorgeschlagen, als „Azole“ alle Körper von der Form:



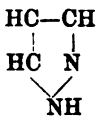
zu bezeichnen. Da indessen schon lange und sogar, bevor Körper dieser Reihe entdeckt worden waren, Verbindungen von der Form:



„Azole“ (vergl. Pyrazol, Indazol) benannt sind, so halte ich es für schlecht begründet, die Bedeutung des Wortes in dieser Richtung zu verändern. Auf die Nomenclatur der Verbindungen, welche Sauerstoff und Schwefel im Kerne enthalten, komme ich unten zurück.

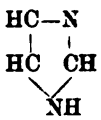
Digitized by Google

I.



Oiazol
(Knorr's[1]) Pyrazol)

II.



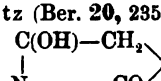
Miazol
(Wallach's[2]) Glyoxalin)
(Hantzsch's[3]) Imidazol),

von welchen ich I, worin die Stickstoffatome einander direct binden, in Analogie mit dem Oiazin Oiazol, II, worin die Stickstoffatome durch eine Methingruppe getrennt sind, in Analogie mit dem Miazin Miazol nennen möchte.

Verbindungen von dem ersten Typus sind besonders von Knorr in seinen schönen Abhandlungen über Phenylhydrazinderivate beschrieben. Knorr nennt die Muttersubstanz dieser Verbindungen Pyrazol. Dieser Name ist ohne Zweifel erwählt, um anzudeuten, dass der fragliche Körper ein Pyrrol darstellt, in welchem eine Methingruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, ganz wie Merz das Wort Pyrazin (siehe oben) aus Pyridin abgeleitet hat. Wie gut und richtig diese Ableitung der Namen an und für sich auch sei, so glaube ich doch, dass die von mir vorgeschlagene Benennung vortheilhafter ist, weil mit Pyrazol ebenso gut ein Diazol von dem zweiten Typus bezeichnet werden kann, und es schwierig wird, einen angemessenen Namen für diese isomere Verbindung zu finden, welcher die Analogie hinsichtlich der Constitution hervortreten lässt.[4]) Da indessen der Name Pyrazol bei der Benennung so vieler Verbindungen schon in Anwendung gekommen ist, so könnte man ihn wenigstens bis auf weiteres für diese Klasse beibehalten.[5])

---

[1]) Ann. Chem. 238, 137. [2]) Ber. 15, 645. [3]) Das. 20, 3118.

[4]) Das Wort „Metapyrazol" ist zu lang und übrigens schon von Pinner und Liefschütz (Ber. 20, 2351) angewendet, um eine sauerstoffhaltige (!) Substanz:  zu bezeichnen.

[5]) Die von Knorr für das Tetrahydroderivat vorgeschlagene Benennung „Pyrazin" muss aber in jedem Falle abgeändert werden.

Digitized by Google

Von den Phenylenderivaten sind zwei Classen zu unterscheiden: Phenoiazole und Phenmiazole. Phenoiazole sind schon von E. Fischer und J. Tafel[1]) dargestellt und als „Indazole" beschrieben und zwar in zwei Modificationen:

I. II.

Diese beiden müssen nach meinem System Phenoiazole heissen. Um die zwei Modificationen zu unterscheiden, haben E. Fischer und Tafel die Verbindungen von der Form II, welche sie zuerst entdeckten oder wenigstens derer Constitution sie zuerst richtig interpretirten, als „Indazole" und die Isomeren (I) als „Isindazole" bezeichnet. Wenn man nun diese Bezeichnungsweise als ganz zweckmässig beibehält, so ist doch zu bemerken, dass sich dies Isomerieverhältniss in drei Classen von Verbindungen wiederholt, je nachdem der fünfgliederige Stickstoffkern ein, zwei oder drei Stickstoffatome enthält:

I. II.

R = CH oder N

und dass es hinsichtlich einer guten Nomenclatur wünschenswerth ist, dass die mit „Iso" bezeichneten Verbindungen stets dieselbe Form (I oder II) darstellen. Was zunächst das Indol betrifft, so ist zwar bisher nur eine Modification desselben (die Form I) bekannt, die Entdeckung der zweiten aber ist wohl nur eine Frage der Zeit.[2]) Da wohl nicht davon die Rede sein kann, den Namen des Indols abzuändern, so muss also die zweite Form des Monazols

da die Endung „-in" schon vorher allgemein einen sechsgliederigen Kern bezeichnet (vergl. Pyridin, Chinolin, Akridin, Phenazin, Chinoxalin u. s. w. und Pyrrol, Indol, Skatol, Indazol u. s. w.)

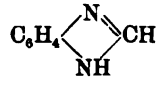
[1]) Ann. Chem. 227, 303.

[2]) Das Dihydroderivat scheint schon von E. Bamberger und R. Müller (Ber. 21, 1888) dargestellt worden zu sein.

Digitized by Google

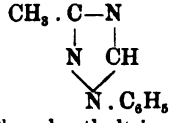
„Isoindol“[1]) und von den Diazolen die Form I Phenoiazol und II Phenisoiazol heissen.

Als Phenmiazole sind die von Hübner, Wundt u. a. studirten Anhydroverbindungen zu bezeichnen, deren einfachster Repräsentant nach folgendem Schema constituirt ist:

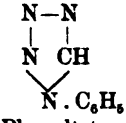


Phenmiazol
(Wundt's Methenylphenylenamidin.[2]))

Von den Triazolen und Tetrazolen sind viele verschiedene Kerne denkbar, 4 von jenen, 2 von diesen. Ich halte es nicht für nöthig, hier auf ein näheres Besprechen der Nomenclatur dieser Verbindungen einzugehen. Nur darauf will ich hinweisen, dass Derivate eines Triazolkerns und eines Tetrazolkerns schon vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium von Bladin[3]) entdeckt und ganz in Uebereinstimmung mit dem oben entwickelten System benannt worden sind:



Phenylmethyltriazol



Phenyltetrazol.

Einen Triazolkern enthält übrigens auch eine Reihe von Verbindungen, welche von A. W. Hofmann[4]), Ladenburg[5]) u. a. studirt worden sind. Ihr am einfachsten zusammengesetzter Repräsentant ist Ladenburgs „Amidoazophenylen“ (nach Griess „Azimidobenzol“), welches nach den Untersuchungen von Nölting und Abt[6]) als ein Phen-

[1]) Die zuerst von Städel und Rügheimer durch Kochen von Chloracetophenon mit Ammoniak dargestellte und als „Isoindol“ bezeichnete Verbindung hat mit Indol gar nichts zu thun und braucht daher einen anderen Namen. Der Körper ist ein Diphenylpiazin (L. Wolff, Ber. **20**, 432).

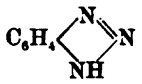
[2]) Ber. **11**, 826. [3]) Das. **18**, 1544, 2907; **19**, 2598.

[4]) Ann. Chem. **115**, 251.

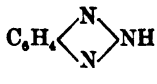
[5]) Ber. **9**, 220. [6]) Das. **20**, 2999.

Digitized by Google

triazol aufzufassen ist. Eine mit diesen Verbindungen isomere Reihe scheint auch zu existiren[1]), welche sich aus dem Phenisotriazol ableitet:



Phentriazol



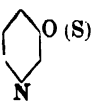
Phenisotriazol.

Dasselbe System ist auch zu der Bezeichnung solcher Stickstoffkerne geeignet, welche ausser Stickstoff auch Sauerstoff oder Schwefel in dem Kerne enthalten. Bernthsen[2]) hat unlängst gewisse Sauerstoffverbindungen als „Azoxine" bezeichnet — ein Name, welcher sehr glücklich gewählt zu sein scheint. Ich möchte nur dem Worte eine etwas ausgedehntere, dem „Azin" und dem „Azol" entsprechende Bedeutung geben, so dass ein

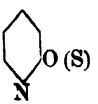
„Azoxin" eine solche Verbindung bedeutet, welche einen sechsgliederigen, aus einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und 4 Kohlenstoffatomen bestehenden, von 8 Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält.

Entsprechende Schwefelverbindungen wären in analoger Weise „Azthine" (abgekürzt aus „Azthionine") zu benennen. Aus diesen zwei Namen folgen nach den oben besprochenen Principien ohne weiteres die Benennungen der drei isomeren Formen des Azoxins und Azthins, wie auch ihrer Phenylenderivate u. s. w.:

Pazoxin (Pazthin)



Mazoxin (Mazthin)



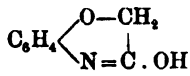
Oazoxin (Oazthin).

Derivate von diesen Muttersubstanzen sind schon mehrmals unter anderen Namen beschrieben. Ich führe einige Beispiele an:

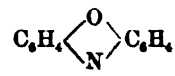
[1]) Th. Zincke u. H. Jaenke, Ber. **21**, 545.

[2]) Das. **20**, 942.

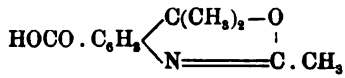
Digitized by Google



Phenoxypazoxin
(„Anhydro-o-Amidophenylglycolsäure“ [1]))

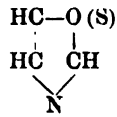


Diphenpazoxin
(„Phenazoxin“ [2]))

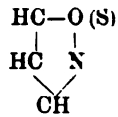


Carboxyphentrimethylmazoxin
(„Methylcumazonsäure“ [3]).

Was die Namen der Verbindungen anlangt, welche entsprechende fünfgliederige Kerne enthalten, so erfordert die Analogie, dass sie als Azoxole und Azthiole (oder vielleicht Azthionole) formulirt werden. Man hat hier zwei Reihen zu unterscheiden, deren Namen Mazoxol (Mazthiol) und Oazoxol (Oazthiol) sich aus dem Obigen von selbst ergeben:



Mazoxol
(Mazthiol)



Oazoxol
(Oazthiol).

Verbindungen von der ersten Form hat Hantzsch[4]) in Zusammenhang mit den in seinem Laboratorium ausgeführten oder in Gang gesetzten schönen Untersuchungen über diese Körperclasse „Oxazole“ und „Thiazole“ genannt. Wenn auch diese Namen an und für sich sehr gut sind, so kann ich doch nicht umhin, gegen sie einige Bedenken hinsichtlich der daraus folgenden Consequenzen hervorzuheben. Wie schon erwähnt, erfordert schon die Analogie mit den Bernthsen'schen „Azoxinen“, dass die Namen als Azoxol und Azthiol formulirt werden. Weiter macht die von Hantzsch eingeführte Bezeichnungsweise es unmöglich.

---

[1]) Fritzsche, dies Journ. [2] 20, 288; Aschan, Ber. 20, 1523: Duparc, das. 20, 1942.

[2]) Bernthsen, Ber. 20, 942.

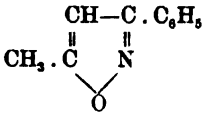
[3]) Widman, das. 16, 2577.

[4]) Hantzsch u. Weber. Ber. 20, 3118.

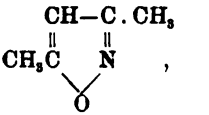
Digitized by Google

die, wie mir scheint, überaus praktische und zweckmässige Anwendung der Präfixe p, m und o in diesen Körperclassen durchzuführen, um die isomeren Kerne zu unterscheiden. Das „Thiazol" und das in der Reihe der sechsgliederigen Kerne als nothwendige Consequenz einzuführende „Thiazin" lassen sich nämlich nicht mit diesen Präfixen combiniren und die Namen Oxazol und Oxazin führen zu den übellautenden „Ooxazol" und „Ooxazin".

Von den Oazoxolen sind schon zwei Verbindungen bekannt:

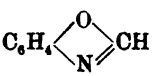


Phenylmethyloazoxol [1])

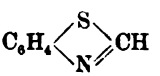


Dimethyloazoxol [2])

welche nach den Entdeckern als „Monazole" (?) nach Hantzsch und Weber (a. a. O.) als „Isooxazole" zu bezeichnen sind.[3]) Man kennt auch schon lange Verbindungen von hierher gehörenden Kernen in Combinationen mit aromatischen Kernen, z. B.:



Phenmazoxol
(Methenylamidophenol [4])



Phenmazthiol
(Methenylamidophenylmercaptan [5])).

Uebrigens sei es mir gestattet, noch einige Worte zur Nomenclatur der Oxyderivate der fraglichen Verbindungen

---

[1]) Claisen u. Lowman, Ber. 21, 1149.

[2]) Zedel, das. 21, 2178.

[3]) Die Ableitung von „Monazol" in dieser Bedeutung ist unverständlich. Die Anwendung des Präfixes „Iso", um die Form II (s. oben) zu bezeichnen, ist nicht zweckmässig, weil einerseits diese Benennung nicht in analoger Form auf die „Azoxin"reihe ausgedehnt werden kann, andererseits schon früher (s. oben) in einer anderen Bedeutung in der Reihe der Stickstoffkerne angewendet worden ist.

[4]) Ladenburg, Ber. 10, 1124.

[5]) A. W. Hofmann, das. 20, 2262.

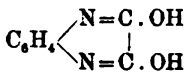
Digitized by Google

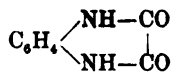
beizufügen. Wie bekannt, hat man drei verschiedene Klassen von „Oxy"verbindungen zu unterscheiden, solche, welche wirkliche Hydroxylderivate sind, solche, welche CO-Gruppen in Verbindung mit Kohlenstoffatomen, und solche, welche CO-Gruppen, in Verbindung mit einer oder zwei NH-Gruppen enthalten. Für die zwei ersten Classen hat man die ganz zweckmässigen Benennungen „Oxy"- und „Keto", für das dritte aber keinen besonderen Namen. Theils wird „Oxy" auch hier angewendet, was natürlich nur Verwirrungen erzeugt und nicht zu empfehlen ist, theils hat man auch diese Verbindungen als „Keto"verbindungen bezeichnet (z. B. „Diphenyldiketopiperazin"[1]): $C_6H_5 . N\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}N . C_6H_5$), was unangemessen ist, da sie, wie ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin ausweist, gar keine Ketongruppen enthalten, theils bezeichnet man die Gegenwart der Gruppe mit der Endung „-on" (in den Namen Pyridon, Lutidon, Pyrazolon u. s. w.). Aber auch diese letzte Bezeichnungsweise ist nicht gut. Zunächst wird nämlich diese Endung oft in anderer Bedeutung benutzt (vergl. Lacton, Cumaron, Osazon), weiter ist es unmöglich, damit die Zusammensetzung solcher Verbindungen, welche, wie die eben angeführte, gleichzeitig mehrere solche CO-Gruppen enthalten, auszudrücken, und schliesslich dürfte es in allen den Fällen, wo man den Endungen schon vorher eine besondere Bedeutung gegeben hat, der Deutlichkeit wegen nicht rathsam sein, durch Aenderungen gleichzeitig noch eine andere Bedeutung hineinzulegen. Um nun allen diesen Schwierigkeiten zu entgehen, erscheint es mir zweckmässig, der fraglichen Gruppe einen besonderen Namen zu geben und schlage ich vor, sie die „Aci"-Gruppe zu benennen.

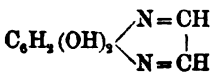
Folgende vier Verbindungen z. B., welche alle nach der bisherigen Nomenclatur als „Dioxychinoxalin" zu bezeichnen wären, können mithin nach den oben besprochenen Principien ganz einfach auf folgende Weise unterschieden werden:

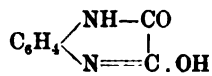
[1]) C. A. Bischoff, Ber. 21, 1258.

Digitized by Google


Phendioxypiazin


Phendiacipiazin.


Dioxyphenpiazin


Phenacioxypiazin.

Schliesslich spreche ich Hrn. Prof. F. Beilstein, dem hochverdienten Herausgeber des Handbuchs der organischen Chemie, für die guten Rathschläge, welche ich bei Abfassung dieser Abhandlung von ihm empfangen habe, und für das Interesse, welches er meinen Vorschlägen entgegengebracht hat, meinen verbindlichsten Dank aus.

Upsala, Juli 1888.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Allens;

von

G. Gustavson und N. Demjanoff.

Ueber das Allen sind in der Literatur nur spärliche und theils einander widersprechende Angaben vorhanden.[1]) Im Folgenden geben wir eine Methode, vermittelst welcher sich reines Allen darstellen lässt, und zwar durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung des zweifach gebromten Propylens, welches von Reboul dargestellt und von ihm zweifach bromwasserstoffsaurer Glycidäther benannt ist. Als Ausgangsmaterial dient Tribromhydrin, welches man am besten durch Einwirkung von Brom auf Allylbromür erhält. Man lässt Tribromhydrin in kleinen Portionen vermittelst eines Tropftrichters in einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben, in welchem grob

[1]) Dies. Journ. [2] 6, 256; 7, 295.

Digitized by Google

gepulvertes Aetzkali enthalten ist, fliessen. Letzteres muss in doppelter Menge, als die folgende Reaction erfordert,

$$C_3H_5Br_3 + KHO = C_3H_4Br_2 + KBr + H_2O,$$

vorhanden sein. Der Kolben wird im Paraffinbade bis auf 145°—150° erhitzt, bei welcher Temperatur die Reaction zu Ende geht, und ein Oel von akroleïnartigem Geruche mit Wasser überdestillirt. Nachdem alles Tribromhydrin zugefügt ist, lässt man die Temperatur des Paraffinbades bis 130° sinken und durch den Tropftrichter Wasser zufliessen, was ohne Gefahr ausgeführt werden kann. Dann fährt man mit Destilliren fort, wobei der Rest des Oels mit Wasserdämpfen übergeht. Das getrocknete Oel giebt nach zwei- bis dreimaliger Destillation ein Produkt, welches bei 139°—141° siedet. Die Ausbeute beträgt bis zu $^1/_5$ des in Arbeit genommenen Tribromhydrins. Stellt man dagegen Tribromhydrin nach Wurtz, d. h. durch Einwirkung von Brom auf Allyljodür dar, so bekommt man eine kleinere Ausbeute von $C_3H_4Br_2$, weil in diesem Falle eine wiederholte Destillation nöthig ist, um aus dem $C_3H_4Br_2$ vollständig die es begleitenden, beim Erhitzen Jod ausscheidenden Jodverbindungen zu entfernen. Das bei diesem im Wesentlichen mit dem von Reboul gegebenen ähnlichen Verfahren erhaltene Produkt siedet nicht bei 150°—151°, wie Reboul angiebt, sondern um 10° niedriger. Dieser Unterschied im Siedepunkte wurde bereits früher von anderen Autoren bemerkt. Die Analyse des erhaltenen Körpers gab folgende Zahlen.

0,1616 Grm. Substanz gaben 0,3010 Grm. AgBr, d. h. 0,12808 Grm. Br = 79,26 %, ber. 80 %.

Um Allen darzustellen, lässt man $C_3H_4Br_2$ in einen Kolben tropfen, welcher mit einem aufgerichteten Kühler verbunden und in welchem Zinkstaub und 80 procent. Weingeist enthalten sind. Der Kolben wird im Wasserbade erwärmt. Lässt man 20 Tropfen des Bromids zufliessen, so beginnt die Gasentwicklung, die, je nach der Art des Zufliessens des Bromürs, sich beliebig reguliren lässt. Das entweichende Gas fängt man im Gasometer über Wasser

Digitized by Google

auf, da dasselbe im Vergleich mit Allylen weit weniger in Wasser löslich ist. Die Ausbeute des Gases ist nahezu gleich derjenigen des Trimethylens aus Trimethylenbromid. 10 Grm. $C_3H_4Br_2$ geben ungefähr 900—1000 Ccm. Gas. Statt des Zinkstaubes kann man sich bei der Gewinnung des Allens auch gepulverten Zinks bedienen. In diesem Falle verläuft die Reaction langsamer und ist weniger leicht zu reguliren. Das nach dieser Methode dargestellte Allen ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an den des gewöhnlichen Allylens erinnert. Es brennt mit stark russender Flamme und giebt keinen Niederschlag in den ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und salpetersaurem Silber. Dagegen werden in wässrigen Lösungen des Quecksilberchlorids und schwefelsauren Quecksilberoxyds weisse Fällungen erzeugt. Es verbindet sich rasch mit Brom, indem eine farblose Verbindung $C_3H_4Br_4$ gebildet wird. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und hat einen kampherartigen Geruch, welcher dem Geruche des Körpers derselben Zusammensetzung, der aus gewöhnlichem Allylen dargestellt wird, ähnlich ist. Folgender Versuch wurde angestellt, erstens um die Verbindung $C_3H_4Br_4$ darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu untersuchen, zweitens um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass das nach unserer Methode dargestellte Allen frei von anderen Gasen sei. 10 Grm. $C_3H_4Br_2$ aus Tribromhydrin wurden nach und nach zu dem Gemische von 20 Grm. Zinkstaub mit 25 Grm. 70procent. Weingeist, welcher sich im Kolben befand, vermittelst eines Tropftrichters zugegossen. Der Kolben wurde im Wasserbade erhitzt, und das entweichende Gas durch einen aufsteigenden Kühler in eine Waschflasche mit 30 Ccm. Wasser und daraus wieder in einen Cylinder geleitet, in welchem unter einer Wasserschicht 35 Grm. Brom enthalten waren. Die Verbindung des Gases mit Brom geht unter Freiwerden von viel Wärme vor sich. Um auch den Rest des Gases zu erhalten, wurde das Wasser im Wasserbad zum Kochen erhitzt und die letzten Theile des Gases durch einen Kohlensäurestrom verdrängt. Das erhaltene Produkt wurde durch Schütteln

Digitized by Google

mit Natronlauge von überschüssigem Brom befreit. Das sich ausscheidende farblose Oel, welches kampherartigen Geruch hatte, wurde mit Wasser gewaschen. Die vom Wasser befreite Verbindung wog 17 Grm., während der Theorie nach 18 Grm. sich ergeben sollten. Die Analyse der getrockneten, aber nicht der Destillation unterworfenen Substanz gab folgende Zahlenwerthe:

1. 0,1837 Grm. Substanz gaben 0,3826 Grm. AgBr, d. h. 0,16288 Grm. Br = 88,66 % Br.

2. 0,2156 Grm. Substanz gaben 0,4486 Grm. AgBr, d. h. 0,19089 Grm. Br = 88,54 % Br.

Die berechnete Menge ist 88,8 % Br.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab folgende Resultate:

$$d_0^0 = 2{,}729$$
$$d_0^{18} = 2{,}653.$$

Die der Destillation nicht unterworfene Verbindung verwandelt sich in einer Kältemischung bei —18° in eine krystallinische Masse, die gegen 0° wieder flüssig wird. Bei gewöhnlicher Temperatur ist aber die Verbindung, entgegen anderweitigen Angaben, flüssig. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterliegt diese Verbindung einer Zersetzung, indem sich viel Bromwasserstoff bildet. Das Quecksilber steigt im Thermometer allmählich, und die Hauptmenge geht zwischen 215°—230° über. Da die Verbindung $C_3H_4Br_4$ aus Allen ihrem Geruche und äusseren Eigenschaften nach der entsprechenden Verbindung aus Allylen ähnlich war, so wurde die letztere Verbindung durch directe Verbindung des Allylens mit Brom dargestellt. Die Analyse der der Destillation nicht unterworfenen Verbindung gab folgende Zahlenwerthe:

1. 0,2052 Grm. Substanz gaben 0,4278 Grm. AgBr, d. h. 0,18202 Grm. Br = 88,70 %.

2. 0,2818 Grm. Substanz gaben 0,5886 Grm. AgBr, d. h. 0,25046 Grm. Br = 88,87 %.

Die berechnete Menge ist 88,88 %.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab folgende Zahlenwerthe:

$$d_0^0 = 2{,}690$$
$$d_0^{18} = 2{,}652.$$

Digitized by Google

In einer Kältemischung bleibt Allylentetrabromid flüssig. Unterwirft man diese Verbindung der Destillation bei gewöhnlichem Druck, so bemerkt man dieselben Erscheinungen wie bei der Destillation des Allentetrabromids. Jedoch unterscheiden sich beide Verbindungen scharf dadurch, dass Allylentetrabromid bei der Einwirkung des Zinkstaubes das gewöhnliche Allylen giebt, das sich leicht durch die charakteristischen Fällungen in ammoniakalischen Lösungen des Kupferchlorürs und salpetersauren Silbers als solches constatiren lässt, das Allentetrabromid aber giebt unter denselben Umständen Allen, welches keine der oben erwähnten Niederschläge hervorzurufen im Stande ist, und die Eigenschaft besitzt, sich mit Brom wieder zu kampherartig riechender Flüssigkeit zu verbinden. Nachdem durch obige Vorversuche festgestellt war, dass das nach unserer Methode dargestellte Allen keine nennenswerthen Beimischungen fremder Gase enthielt, wurde in demselben die Bestimmung des Verhältnisses des Kohlenstoffs zum Wasserstoff ausgeführt. Das Gas wurde aus dem Gasometer, ohne weiterer Reinigung unterworfen zu werden, durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre in das Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd geleitet.

1. Das Gas des aus Tribromhydrin bereiteten $C_3H_4Br_2$ (das dazu verwendete Tribromhydrin wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Allylbromid) ergab:

0,1208 Grm. H_2O = 0,01342 Grm. H,
0,8878 Grm. CO_2 = 0,10576 Grm. C.

Daraus berechnet sich für C_3 4,5 H.

2. Das Gas des aus Tribromhydrin bereiteten $C_3H_4Br_2$ (das hierzu verwendete Tribromhydrin wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Allyljodid) ergab:

0,1654 Grm. H_2O = 0,01837 Grm. H
und 0,5402 Grm. CO_2 = 0,14732 Grm. C.

Daraus berechnet sich für C_3 4,4 H.

Das Gas ist, wie aus obigen Analysen zu schliessen C_3H_4. Es galt schliesslich festzustellen, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff in Wirklichkeit Allen sei, d. h. seiner Constitution nach Dimethylenmethan $CH_2:C:CH_2$, wozu

Digitized by Google

wir uns der Einwirkung des Natriums auf das Allen bedienten. Die Arbeiten von Faworsky[1]) haben gezeigt, dass die Homologen des Allens beim Erhitzen mit Natrium in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe verwandelt werden. Das zu dieser Reaction bestimmte Rohr, welches an einem Ende rund zugeschmolzen, am anderen ausgezogen war, wurde mit 1,5 Grm. Natrium und 20 Ccm. wasserfreiem Aether beschickt. Als nach mehrstündigem Stehen keine Wasserstoffentwicklung zu bemerken war, wurde nach sorgfältiger Abkühlung in den Aether das aus 7 Grm. des $C_3H_4Br_2$ dargestellte Allen geleitet. Das Gas wurde fast völlig vom Aether absorbirt. Nachdem das Rohr zugeschmolzen war, fand bei Zimmertemperatur fast keine Einwirkung des Allens auf Natrium statt. In dieser Beziehung unterscheidet es sich vom Allylen, welches nach Angaben von Lagermark leicht ohne Erwärmen auf Natrium in Aetherlösung einwirkt. In vorliegendem Falle war es erforderlich, sich einer erhöhten Temperatur zu bedienen. Die Reaction wurde für beendet erachtet, nachdem das Rohr auf 100° während 24 Stunden erwärmt war. Fast alles Natrium wurde in dieser Zeit in eine weisse, pulverige Masse verwandelt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Nach Entfernung der Hauptmasse des Aethers durch Abgiessen vom Niederschlage wurde letzterer durch gelindes Erwärmen im Wasserstoffstrom getrocknet. Die im Rohr verbleibende weisse, pulverige Masse wurde zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser zersetzt. Das entweichende Gas gab sogleich die für das Allylen charakteristischen Fällungen in ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür und salpetersaurem Silber. In Anbetracht der entsprechenden Angaben von Faworsky beweist dieser Versuch, dass das von uns erhaltene Allen wirklich die Constitution des Dimethylenmethans $CH_2:C:CH_2$ hat.

Zu Schwefelsäure verhält sich Allen wie folgt. Wenn man concentrirte Schwefelsäure nimmt, so wird das Gas von dieser sehr gut absorbirt. Dabei wird Wärme frei, und die

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382.

Digitized by Google

Schwefelsäure färbt sich zuerst gelb und dann braun. Verdünnt man die Schwefelsäure unmittelbar nach Beendigung des Versuchs mit dem gleichen Volum Wasser und unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so scheidet Pottasche aus den ersten Portionen des Destillats eine aufschwimmende Schicht aus mit einem an Aceton erinnernden Geruch. Der Siedepunkt des getrockneten Produktes und sein Verhalten gegen saures schwefligsaures Natron liessen keinen Zweifel übrig, dass wir Aceton unter Händen hatten. Obgleich unter entsprechenden Bedingungen man aus Allylen auch Aceton erhält, kann nach den festgestellten Unterschieden zwischen Allen und Allylen die Bildung des Acetons aus beiden Verbindungen nur dadurch erklärt werden, dass man annimmt, dass das Allen nichts anderes, als Dimethylenmethan ist. In diesem Falle wird die Reaction durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1. $CH_2 : C : CH_2 + 2H_2SO_4 = CH_3C(HSO_4)_2CH_3$,
2. $CH_3 . C(HSO_4)_2 . CH_3 + H_2O = CH_3COCH_3 + 2H_2SO_4$.

Aus den obigen Mittheilungen geht hervor, dass das zur Darstellung des Allens benutzte zweifach gebromte Propylen folgende Constitution hat: $CH_2Br:CBr:CH_2$, folglich das Allentetrabromid die Constitution $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$ besitzt. Dieselbe Constitution muss gleichfalls das Produkt der Bromaddition zum zweifach bromwasserstoffsauren Glycidäther besitzen. In der That haben unsere Versuche gezeigt, dass dieser Körper in seinen Eigenschaften mit Allentetrabromid identisch ist, und gleich dem letzteren durch Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol Allen giebt.

Die weiteren Versuche werden zeigen, ob es möglich ist, aus $CH_2Br—CH=CHBr$ bei Einwirkung des Zinkstaubs und Alkohols zu dem Allylen mit geschlossener Kette zu gelangen.

Moscau, August 1888, Landwirthschaftl. Akademie zu Petrowskoje Kasumowskoje.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XI. Beiträge zur Kenntniss der cyanursauren Salze;

von

Ad. Claus und O. Putensen.

Ueber die Zusammensetzung der amethyst- oder pfirsichblüth-rothen Krystalle, deren Darstellung mittelst ammoniakalischer Kupferoxydlösung man als gebräuchlichste Reaction zum Nachweis der Cyanursäure anzuwenden pflegt, lauten die Angaben verschieden, und es musste immerhin als nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass diese Niederschläge überhaupt eine bestimmte, constante Zusammensetzung nicht haben. — Um der Entscheidung dieser Frage näher zu treten, wurde eine Versuchsreihe in der Weise angestellt, dass Cyanursäure und schwefelsaures Kupferoxyd in verschiedenen Mengenverhältnissen und unter Zusatz verschieschiedener Mengen Ammoniak in siedend heisser Lösung zusammengegossen wurden, die Lösungen zur Krystallisation gebracht und die entstandenen Salze analysirt wurden.

Bei einer ersten Reihe von Versuchen wurde nur so viel Ammoniak genommen, als nöthig ist, um den durch Versetzen von reinem schwefelsauren Kupfer mit Ammoniak entstandenen grünblauen Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Die Cyanursäure wurde ebenfalls nur mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so dass die Lösung nur schwach danach roch.

Die Verhältnisse waren in einer Reihe von 12 Versuchen folgende:

Versuch	1.	Auf	1	Grm.	Cyanursäure	wurde	1	Grm.	$CuSO_4$	genommen.
„	2.	„	1	„	„	„	2	„	„	„
„	3.	„	1	„	„	„	3	„	„	„
„	4.	„	1	„	„	„	4	„	„	„
„	5.	„	1	„	„	„	5	„	„	„
„	6.	„	1	„	„	„	6	„	„	„

Digitized by Google

Versuch 7. Auf 2 Grm. Cyanursäure wurde 1 Grm. $CuSO_4$ genommen.
„ 8. „ 3 „ „ „ 1 „ „ „
„ 9. „ 4 „ „ „ 1 „ „ „
„ 10. „ 5 „ „ „ 1 „ „ „
„ 11. „ 6 „ „ „ 1 „ „ „
„ 12. „ 7 „ „ „ 1 „ „ „

Theilweise, namentlich bei den letzten Versuchen war ausser dem gebildeten Kupferammoniakdoppelsalz auch noch Cyanursäure mit niedergefallen und musste versucht werden, das Salz davon zu befreien. Ein Versuch, die Cyanursäure durch Kochen mit Wasser zu entfernen, misslang, da das Kupfer-Ammoniaksalz (beim Kochen) erst eine schmutzig grau-blaue und endlich eine grüne Färbung annimmt und zum Schluss braunschwarz wird. In der Lösung kann Cyanursäure mit Hülfe von salpetersaurem Silber und Ammoniak nachgewiesen werden, während eine Untersuchung der Rückstandes ergab, dass derselbe aus Kupferoxyd besteht; es musste also das Salz durch das lang anhaltende Kochen eine vollständige Zersetzung erlitten haben, und so war auf diese Weise demnach nichts zu erreichen.

Nun wurde der Versuch angestellt, ob das Kupferammoniaksalz etwa in Alkohol löslich sei. Eine kleine Probe wurde lebhaft mit Alkohol gekocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat auf einem Uhrgläschen abgedampft: es hinterblieb kein Rückstand. Es gab somit dies Verhalten einen Weg an, die Verunreinigung durch Cyanursäure zu entfernen, und zwar wurden die durch zugleich auskrystallisirte Cyanursäure verunreinigten Salze mit Alkohol lange am Rückflusskühler gekocht, dann schnell filtrirt und mit heissem Alkohol bis zur vollständigen Entfernung der Cyanursäure ausgewaschen. Dann wurden die Salze auf Thonplatten getrocknet und analysirt.

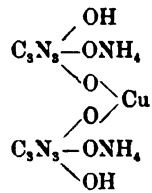
Die Ergebnisse dieser Analyse sind die folgenden:

	C	H	N	Cu	O
Versuch 1.	20,63	3,05	31,91	17,67	—
„ 2.	20,74	3,09	—	17,80	—
„ 3.	—	—	32,02	17,75	—
„ 4.	—	—	31,88	17,74	—
„ 5.	—	—	31,89	17,77	—

Digitized by Google

	C	H	N	Cu	O
Versuch 6.	—	—	32,06	17,76	—
„ 7.	20,82	3,01	32,08	17,95	—
„ 8.	—	—	31,64	18,04	—
„ 9.	—	—	32,15	17,64	—
„ 10.	—	—	31,43	17,97	—
„ 11.	—	—	31,94	18,04	—
„ 12.	—	—	32,12	18,09	—

und es ist damit der Beweis geliefert, dass immer dasselbe Salz entstanden ist, dessen Zusammensetzung der Formel: $Cu.(C_3N_3O_3H_2)_2 + 2NH_3$, oder aufgelöst:



entspricht, welche berechnen lässt:

C	=	20,40 %
H	=	2,83 „
N	=	31,73 „
Cu	=	17,85 „
O	=	27,19 „
		100,00 % .

Auffallender Weise ist genau diese Zusammensetzung von Wiedemann (Ann. Chem. 68, 324) für ein Salz angegeben, das er als in braunen glänzenden Blättern gefällt beschreibt.

Es wurde nun eine zweite Reihe von Versuchen angestellt, die den Zweck hatten, zu untersuchen, ob nicht Salze mit einem grösseren Ammoniakgehalt, als die bisher dargestellten, zu erhalten seien. Zugleich wurden wieder die verschiedensten Verhältnisse in den Mengen Cyanursäure und Kupfersulfat angewendet. Sonst wurde genau so wie bei den früheren Versuchen verfahren, nur eine grössere Menge Ammoniak hinzugefügt.

Die Verhältnisse, die angewendet wurden, waren folgende:

Digitized by Google

Versuch	1.	Auf	1	Grm.	Cyanursäure	1	Grm.	Kupfersulfat;
„	2.	„	1	„	„	3	„	„
„	3.	„	1	„	„	5	„	„
„	4.	„	2	„	„	1	„	„
„	5.	„	4	„	„	1	„	„
„	6.	„	6	„	„	1	„	„

Die bei diesen Versuchen auskrystallisirenden Salze waren von den vorhergehenden etwas unterschieden durch die etwas dunklere Nüance ihrer Farbe, doch trat beim Zerreiben immer wieder die pfirsichblüthrothe Färbung ein. Auch hier mussten namentlich die bei den letzten Versuchen erhaltenen Kupferammoniaksalze von der zu gleicher Zeit auskrystallisirten Cyanursäure durch längeres Kochen mit Alkohol befreit werden.

Die Analysen der einzelnen Präparate hatten folgende Resultate, die wieder sämmtlich zu der oben gegebenen Formel führen:

	C	H	N	Cu	O
Versuch 1.	—	—	31,51	17,76	—
„ 2.	—	—	31,93	17,57	—
„ 3.	—	—	31,98	18,11	—
„ 4.	—	—	32,04	18,05	—
„ 5.	—	—	32,03	18,06	—
„ 6.	—	—	32,10	17,79	—

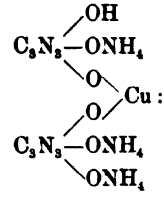
Die ganze Reihe der 18 Versuche, bei denen in den verschiedensten Verhältnissen Cyanursäure, Kupfersulfat und Ammoniak aufeinander zur Einwirkung gebracht wurden, ergeben, dass unter allen Umständen nur das eine Salz auskrystallisirt, resp. sofort krystallinisch ausfällt, dem die Zusammensetzung $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$ zukommt. Die Veränderlichkeit in der Nüance der Farbe hängt nur davon ab, ob die Lösungen concentrirt sind, das Salz also sofort ausfällt, oder ob die Lösungen verdünnter sind, was bewirkt, dass das Salz sich erst nach einigen Stunden in derberen Krystallen ausscheidet, die mehr violette Färbung haben, aber beim Zerreiben ebenfalls wieder die pfirsichblüthrothe Färbung zeigen.

Digitized by Google

Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf das pfirsichblüthrothe Salz.

Um zu versuchen, ob nicht ein ammoniakreicheres Kupferdoppelsalz erhalten werden kann, wurde folgender Versuch angestellt:

Es wurde eines der bei den ersten Versuchen erhaltenen reinen Salze genommen, in einer Kochflasche mit einem grossen Ueberschusse von verdünntem Ammoniak übergossen und nun gekocht. Ohne einen Rückstand zu hinterlassen, löste sich das violette Salz vollkommen bei längerem Erhitzen auf. Das Kochen wurde nun unterbrochen und die klare Lösung zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen krystallisirte aus der Lösung ein violettes Salz in kleinen Nadeln aus, die warzenförmig an einem Ende zusammenhingen. Sie waren etwas dunkler gefärbt, als das ursprüngliche Salz: und in der Lösung war offenbar kein Kupfer mehr enthalten, denn sie war vollkommen farblos geworden. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. — Ihre analytische Untersuchung führte zu der Zusammensetzung:

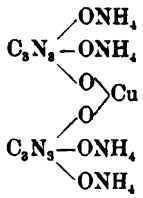


Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Cu = 17,00 %	17,08 %	16,89 %	—	—
C = 19,45 „	—	—	19,58 %	—
H = 3,51 „	—	—	3,97 „	—
N = 34,09 „	—	—	—	34,14 %
O = 25,95 „	—	—	—	—

Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf das pfirsichblüthrothe Salz.

Da der Gedanke nahe lag, dass auch noch das Salz von der Zusammensetzung:

Digitized by Google



erhalten werden könnte, wurde eine neue Probe des Salzes $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$ in einem Kolben mit concentrirtem Ammoniak übergossen. Sofort schon in der Kälte wandelte sich das pfirsichblüthrothe Pulver in ein schön tief blaues Pulver um, und die entstehende Lösung war ebenfalls schön blau gefärbt. Der blaue Körper wurde abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet. Als er längere Zeit der Luft ausgesetzt war, dunstete er stark Ammoniak aus und ging nach und nach scheinbar wieder in den violetten Körper über. Aus dem Filtrat schied sich ebenfalls wieder, nachdem das Ammoniak abgedunstet war, die violette Verbindung aus.

Es wurde nun eine neue Probe angesetzt: Nach dem Uebergiessen mit Ammoniak wurde der Niederschlag etwas stehen gelassen, dann abfiltrirt, schnell zwischen Fliesspapier getrocknet, in ein Röhrchen gefüllt und verschlossen. Nur auf diese Weise war es möglich, die Verbindung vor der Zersetzung zu bewahren, was sich daran erkennen liess, dass sie ihre tiefe blaue Farbe unverändert beibehielt.

Weil nun dieses Salz so stark Ammoniak ausdunstet und sich verändert, setzte es der Analyse ziemliche Hindernisse in den Weg und deshalb wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen. Dasselbe bestand darin, dass ein reines, vollkommen trocknes Röhrchen mit Stöpsel gewogen, dann mit dem frischbereiteten und gehörig getrockneten Salze gefüllt, verstöpselt und wieder gewogen wurde. Nun wurde unter einen nicht allzu grossen Exsiccator ein Schälchen gestellt, das 10 Ccm. titrirter Schwefelsäure enthielt, das Röhrchen, nachdem der Verschluss gelöst war, daneben gelegt und der Exsiccator fest verschlossen. Nach 5 – 6 tägigem Stehen wurde derselbe wieder geöffnet, da man annehmen durfte, dass nun alles von dem Körper ausgedunstete

Digitized by Google

Ammoniak von der Schwefelsäure aufgenommen und gebunden wäre, und die Schwefelsäure zurücktitrirt: dabei ergab sich, dass das dunkelblaue Salz bei dem Uebergang in die violette Verbindung abgegeben hatte:

$$3{,}89\,\%\ NH_3.$$

Die gebliebene violette Verbindung selbst ergab sich bei der Analyse als entsprechend der Formel:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2Cu + 3NH_3.$$

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu = 17,00 %	17,16 %	—	—
C = 19,45 „	—	19,33 %	—
H = 3,51 „	—	3,51 „	—
N = 34,09 „	—	—	34,23 %
O = 25,95 „	—	—	—

Da eben dieses Salz mit drei Mol. Ammoniak von dem mit vier Ammoniak um genau 3,79 % NH_3 in seiner Zusammensetzung differirt, so beweisen die angegebenen analytischen Befunde auf das schlagendste, dass das tiefblaue Salz in der That die gesuchte Verbindung:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2 . Cu,\ 4NH_3\ ^1)$$

ist. — Dieselbe ist aber sehr wenig beständig, verliert an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur 3,97 % H_3N. entsprechend 1 Mol. H_3N, und geht in das beständige Salz $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $3H_3N$ über.

Nach den günstigen Resultaten, welche die Darstellung der drei beschriebenen Ammoniakkupfersalze ergeben hatte, legte sich der Gedanke nahe, ob nicht auch die Verbindung mit $1\,H_3N$, also:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2Cu,\ H_3N,$$

und dann das cyanursaure Kupfer der Zusammensetzung:

$$(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$$

erhalten werden könnte. Die früher in dieser Richtung

---

[1]) Vergl. Wiedemann, Ann. Chem. 68, 324.

Digitized by Google

gemachten Versuche hatten zu keinem Resultat geführt, namentlich war ein cyanursaures Kupfer entsprechend dieser Formel noch nicht dargestellt.

Wenn bei den früheren Versuchen das cyanursaure Kupferoxydammoniak von zugleich ausgefallener Cyanursäure durch Kochen mit Wasser befreit werden sollte, hatten wir beobachtet, dass die anfangs violette Färbung bald in eine blaugraue, dann in eine grüne und schliesslich in eine braunschwarze übergeht, während Ammoniak entweicht und im Filtrat Cyanursäure nachzuweisen ist. Vielleicht konnte dieses Verhalten ein Mittel an die Hand geben, cyanursaures Kupferoxydammoniak mit $1H_3N$ oder aber cyanursaures Kupfer zu erhalten.

Um den Versuch anzustellen, wurden einige Gramm der Verbindung $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu$, $2H_3N$ in einem Kolben längere Zeit mit Wasser gekocht und beobachtet, ob die entstehenden Produkte von gleichem Aussehen seien. Bei den nun auftretenden blauen bis grauen Farbentönen war homogene Färbung durch die ganze Masse nicht zu erkennen, erst als der Niederschlag grün wurde, trat diese Färbung sehr schön und in der ganzen Masse des Präparates ein. Das Kochen wurde nun unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Während des Kochens konnte deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden.

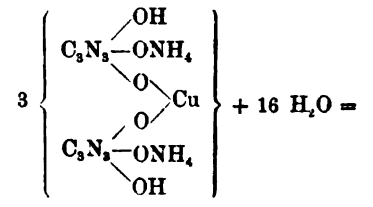
Die Analysen ergaben diese grüne Verbindung — die Farbe ist nicht ganz rein grün, sondern hat einen deutlichen Blaustich — als ein basisches cyanursaures Kupfer von der Zusammensetzung:

$$C_3N_3\begin{cases}OCuOH\\OCuOH\\OCuOH\end{cases} + 3H_2O.$$

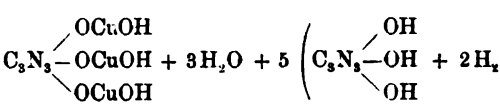
Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
Cu = 45,00 %	45,03 %	—	—
C = 8,57 „	—	8,75 %	—
H = 2,14 „	—	2,11 „	—
N = 10,00 „	—	—	10,43 %
O = 34,29 „	—	—	—

Digitized by Google

Die Zersetzung ist demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



$$3\left\{\begin{array}{l} C_3N_3\begin{cases}OH\\ONH_4\\O\\O\end{cases}Cu \\ C_3N_3\begin{cases}ONH_4\\OH\end{cases}\end{array}\right\} + 16\ H_2O =$$



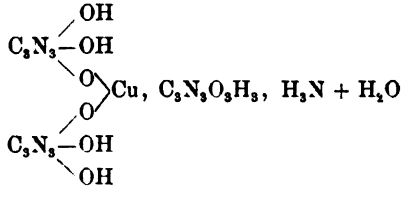
$$C_3N_3\begin{cases}OCuOH\\OCuOH\\OCuOH\end{cases} + 3H_2O + 5\left(C_3N_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 2H_2O\right) + 6NH_3.$$

Das entweichende Ammoniak konnte, wie oben bemerkt, direct deutlich nachgewiesen werden, und aus der Lösung, von der das basische Kupfersalz abfiltrirt war, krystallisirte Cyanursäure in reichlicher Menge aus.

Dasselbe basische Salz wird auch erhalten, wenn frisch gefälltes Kupferoxydhydrat, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, in eine kochende Lösung von Cyanursäure vorsichtig eingetragen wird. Beim Eintröpfeln beobachtet man deutlich, wie sich die blaugrüne Farbe des Kupferhydroxyds in eine entschieden grüne umändert, und der erhaltene Niederschlag ergab bei der Analyse:

45,39 % Cu.

Auch der Versuch, durch Kochen einer heissen Cyanursäurelösung mit frisch gefälltem Kupfercarbonat das einfache Kupfersalz darzustellen, führte nicht zum Ziel. Bei einem derartigen Versuch, bei dem eine ammoniakhaltige Atmosphäre mitspielte, wurde ein bläuliches Salz erhalten, dem nach der Analyse die Formel:



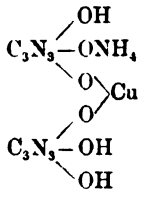
$$\begin{array}{l} C_3N_3\begin{cases}OH\\OH\\O\\O\end{cases}Cu,\ C_3N_3O_3H_3,\ H_3N + H_2O \\ C_3N_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{array}$$

zukommt.

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Cu = 13,04 %	13,36 %	13,09 %	—	—
C = 22,36 „	—	—	22,41 %	—
H = 2,49 „	—	—	2,91 „	—
N = 28,99 „	—	—	—	29,07 %
O = 33,12 „	—	—	—	—

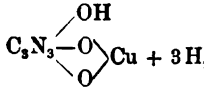
Für die Darstellung des doppeltsauren cyanursauren Kupfers, aus dem dann durch Hinzubringen von 1 Mol. Ammoniak die Gewinnung des Salzes:



angestrebt werden sollte, wurde nun das „primäre Natriumsalz" dargestellt und mit der berechneten Menge Kupfersulfat zur Umsetzung gebracht. Es entstand dabei auch sofort ein graublauer Niederschlag; doch war die Umsetzung evident keine einfache, denn die Lösung blieb stark blau gefärbt und, während bei der geringsten Erwärmung sofort grünes basisches Salz ausfiel, schieden sich beim Stehen andere blaue Verbindungen in feinen Krystallisationen aus. Die graublaue, ganz charakteristisch gefärbte Ausscheidung erwies sich bei der Analyse als das

einfachsaure cyanursaure Kupfer

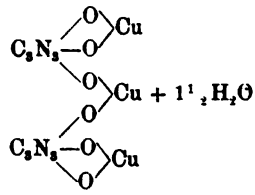
der Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O = 22,13 %	22,58 %	—	—	—
Cu = 25,82 „	—	26,02 %	—	—
C = 14,75 „	—	—	14,47 %	—
H = 2,87 „	—	—	2,78 „	—
N = 17,22 „	—	—	—	17,29 %
O = 39,34 „	—	—	—	—

Digitized by Google

Schliesslich ist es uns auch gelungen, das neutrale cyanursaure Kupfer der Formel:



darzustellen, und zwar ist uns dieses gelungen durch doppelte Umsetzung eines gleich weiter unten zu beschreibenden übersauren Magnesiumsalzes mit Kupfersulfat.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden cyanursaure Magnesia und schwefelsaures Kupfer je in Wasser gelöst, die Lösungen erkalten gelassen, um die eventuelle Bildung von basischem Salz zu vermeiden, und nun in einem grossen Becherglas in ziemlich verdünnten Lösungen zusammengebracht. Sofort fiel in reichlicher Menge ein grüner Niederschlag aus, der sofort abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Aus dem Filtrat schieden sich nach einiger Zeit feine, lichtblaue, atlasglänzende Nädelchen in sehr geringer Menge aus, die ebenfalls abfiltrirt wurden.

Als das Filtrat nochmals stehen gelassen wurde, begann abermals eine Krystallisation, diesmal von kleinen, tiefblauen, unter dem Mikroskop sehr schön ausgebildet erscheinenden Kryställchen, aber in sehr geringer Menge, so gering, dass sowohl die letztere als auch die vorhergehende Ausscheidung nicht genügte, um eine Analyse verzunehmen, trotzdem 20 Grm. cyanursaure Magnesia in Anwendung gekommen waren.

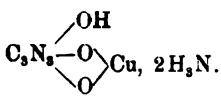
Nach dieser Ausscheidung begann nochmals eine solche von farblosen, ziemlich durchsichtigen Krystallen, die, wie sich bei der qualitativen Untersuchung herausstellte, nur aus Cyanursäure bestanden. In der Lösung konnte zum Schluss noch schwefelsaure Magnesia nachgewiesen werden. Von allen diesen Ausscheidungen erfolgte nur die erste, wie schon bemerkt, in reichlicher Menge, so dass nur von dieser

Digitized by Google

eine Analyse gemacht werden konnte. Dieselbe führte zu der oben gegebenen Formel.

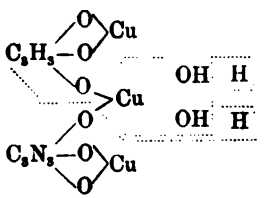
Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	= 16,32 %	15,89 %	—	—	—
H	= 0,64 „	0,94 „	—	—	—
N	= 17,95 „	—	18,32 %	—	—
Cu	= 40,38 „	—	—	39,59 %	—
O	= 24,71 „	—	—	—	—
H_2O	= 5,74 % ($1^1/_2$ Mol.)	—	—	—	5,53 %

Bringt man mit diesem grünen, neutralen Salz ziemlich concentrirtes Ammoniak zusammen, so geht sofort die rein grüne Farbe der Verbindung in eine tief violette über, während die Lösung eine tief blaue Farbe annimmt. Das violette Salz wurde sofort filtrirt und auf Thonplatten getrocknet. Es giebt nicht Ammoniak ab und verändert sich überhaupt nicht an der Luft. Seine Analyse ergab die Zusammensetzung:

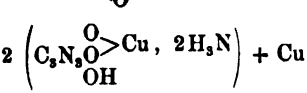


Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu = 28,13 %	28,10 %	—	—
C = 16,07 „	—	15,99 %	—
H = 3,12 „	—	3,23 „	—
N = 31,25 „	—	—	31,41 %
O = 21,43 „	—	—	—

Es ist demnach durch die Behandlung mit Ammoniak eine wesentliche Veränderung mit dem ursprünglichen Salz vor sich gegangen, und zwar muss die Reaction wohl in folgender Weise erfolgt sein:



$$+ x NH_3 =$$

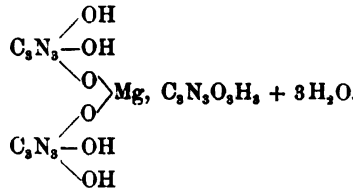


$$+ Cu(OH)_2, (x-4)NH_3.$$

Digitized by Google

Für diese Annahme spricht die Thatsache, dass in der blauen Lösung, die beim Uebergiessen mit Ammoniak erhalten wurde, keine Cyanursäure nachzuweisen ist, sondern dass dieselbe nur Kupfer, und zwar als Kupferoxydammoniak enthält.

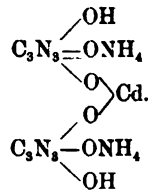
Uebersaures cyanursaures Magnesium:



Dieses Salz wurde erhalten, als zur Darstellung des primären Magnesiumsalzes Magnesiumcarbonat in eine kochende Cyanursäurelösung eingetragen wurde. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte die Verbindung in kleinen, feinen, farblosen Nädelchen aus.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 11,66 % (3 Mol.)	11,49 %
Mg[1]) = 5,86 „	5,84 „

Cyanursaures Cadmiumoxydammoniak:



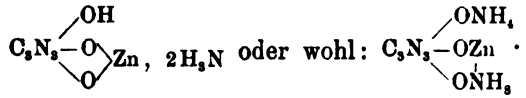
Dies der pfirsichblüthrothen Kupferverbindung entsprechende Salz entsteht, wenn man eine Lösung von Cadmiumsulfat in überschüssigem Ammoniak in eine heisse Lösung von Cyanursäure in Ammoniak einträgt. Nach einiger Zeit erfolgt die Ausscheidung des fein krystallinischen, farblosen Salzes; dasselbe ist wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
N = 27,86 %	28 %.

[1]) Für das entwässerte Salz.

Digitized by Google

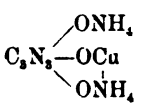
Cyanursaures Zinkammoniumammoniak:



Bringt man eine ammoniakalische Zinksulfatlösung mit einer heissen Lösung von Cyanursäure in Ammoniak zusammen, so krystallisirt nach einiger Zeit das Salz in weissen, schönen glänzenden Krystallen heraus.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Zn = 28,76 %	28,63 %	—	—
C = 15,93 „	—	16,62 %	—
H = 3,09 „	—	3,52 „	—
N = 30,98 „	—	—	31,05 %
O = 21,24 „	—	—	—

Es ist dieses Salz unzweifelhaft analog dem S. 219 beschriebenen, violetten Kupferdoppelsalz, das durch Einwirkung von Ammoniak auf das neutrale cyanursaure Kupfer entsteht, und dem unzweifelhaft wohl auch die Constitution eines Cuprammoniumammoniaksalzes der Formel:

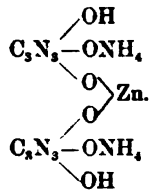


zuzuschreiben ist.

In den Mutterlaugen, aus denen das vorstehend beschriebene Salz auskrystallisirt war, war noch ziemlich viel Zink enthalten, so dass nochmals Cyanursäure, mit Ammoniak neutralisirt, hinzugefügt wurde, und zwar in ziemlicher Menge. Sofort entstand eine feine krystallinische Auscheidung in weissen, feinen Fädchen, die ein ganz anderes Aussehen haben, als die zuerst erhaltenen Krystalle. Dieselben wurden abfiltrirt, getrocknet und analysirt. Beim Trocknen zeigte sich, dass kein Krystallwasser vorhanden war.

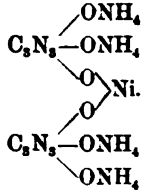
Diese Verbindung ist das dem pfirsichblüthfarbigen Kupferammoniaksalz entsprechende Doppelsalz der Formel:

Digitized by Google



Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Zn = 18,31 %	18,23 %	—	—
C = 20,28 „	—	20,26 %	—
H = 2,82 „	—	2,94 „	—
N = 31,55 „	—	—	31,69 %
O = 27,04 „	—	—	—

Cyanursaures Nickeloxydulammoniak:

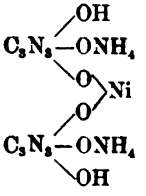


Wenn man in der gewöhnlichen Weise eine Lösung von Nickelsulfat in Ammoniak mit cyanursaurem Ammoniak heiss zusammenbringt und dann kalt stehen lässt, dann scheidet sich nach einigen Tagen ein Haufwerk von grünblauen Nadeln, die meist zu Warzenformen gruppirt sind, aus. Wird dieses Salz auf 100° erhitzt, so erleidet es Zersetzung: indem es Ammoniak abgiebt, verwandelt es sich in ein rosarothes Pulver.

Eine quantitative Bestimmung des bei 100° sich entwickelnden Ammoniaks liess dessen Menge zu

8,7 % NH_3 finden.

Das erhaltene, rosarothe Salz wurde nun analysirt und ergab dabei die Zusammensetzung:



Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Ni = 16,86 %	15,55 %	—
C = 20,64 „	20,51 „	—
H = 2,87 „	3,14 „	—
N = 32,11 „	—	32,34 %
O = 27,52 „	—	—

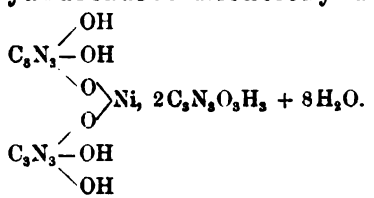
Wenn das Nickeloxydulammoniaksalz mit 4 Mol. Ammoniak 2 NH_3 abgiebt und in das Rosasalz übergeht, so berechnet sich für diese Zerlegung ein Verlust von

$$8{,}88\,\%\ NH_3.$$

Durch die oben angeführte Ammoniakbestimmung ist also die Zusammensetzung des grünblauen Salzes mit aller Sicherheit festgestellt.

Die folgenden Salze der Cyanursäure mit Nickel, Kobalt und Mangan wurden mit den frisch gefällten kohlensauren Salzen durch Kochen mit kochenden Lösungen von Cyanursäure unter möglichst den gleichen Umständen dargestellt, so dass die Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Salze sicher nicht verschiedenen Bedingungen, unter denen ihre Bildung stattgefunden hat, zuzuschreiben ist.

Cyanursaures Nickeloxydul:



$$Ni,\ 2C_3N_3O_3H_3 + 8H_2O.$$

Schöne, zart hellgrüne, glänzende Krystallblättchen, die bei 100° ihr Krystallwasser vollkommen verlieren.

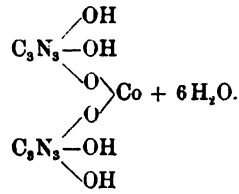
Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 20,09 %	20,27 %.

Das entwässerte Salz gab bei den Analysen folgende Resultate:

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
Ni = 10,26 %	9,90 %	—	—
C = 25,14 „	25,13 „	—	—
H = 1,75 „	1,97 „	—	—
N = 29,33 „	—	29,52 %	—
O = 33,52 „	—	—	—

Digitized by Google

Cyanursaures Cobaltoxydul:



Trägt man Cobaltcarbonat in der Siedehitze in eine Lösung von Cyanursäure ein, so entsteht eine graublau gefärbte Ausscheidung, die evident von unverändertem Carbonat verunreinigt ist und auch von diesem nicht getrennt werden kann. Es wurde daher bei einem neuen Versuch in der Weise vorgegangen, dass die Cyanursäure in Wasser gelöst, dann die Lösung abgekühlt wurde, bis sie nur noch lauwarm war, und erst jetzt das basisch kohlensaure Kobalt hinzugefügt wurde. Es entstand beim Umschütteln ein Aufbrausen, von entweichender Kohlensäure herrührend, und die Lösung wurde rosaroth gefärbt. Als die Entwicklung von Kohlensäure aufhörte, wurde auch mit dem Eintragen von kohlensaurem Salz aufgehört, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen war das cyanursaure Kobalt in schön rothen Blättchen ausgeschieden, die abfiltrirt und getrocknet wurden.

Beim Erhitzen auf 100° verlieren diese Krystalle ihr Wasser und verwandeln dabei ihre rothe Farbe in ein tief dunkles Blau.

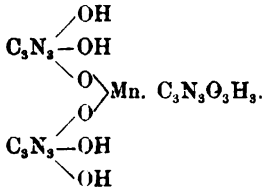
Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 25,54 %	25,88 %.

Das entwässerte Salz lieferte folgende Zahlen bei den Analysen:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Co = 18,68 %	—	—	—
C = 22,87 „	—	22,76 %	—
H = 1,27 „	—	1,34 „	—
N = 26,69 „	—	—	26,87 %
O = 30,49 „	—	—	—

Digitized by Google

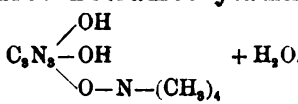
Cyanursaures Manganoxydul:



Dieses übersaure Salz wurde durch Eintragen von Mangancarbonat in die kochend heisse Lösung der Cyanursäure dargestellt. Es bildet eine fast farblose, undeutlich krystallinische Ausscheidung, die kein Krystallwasser enthält.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Mn = 12,50 %	12,18 %	—	—
C = 24,54 „	—	24,42 %	—
H = 1,59 „	—	1,62 „	—
N = 28,64 „	—	—	28,68 %
O = 32,73 „	—	—	—

Cyanursaures Tetramethylammoniumoxyd:



Um die drei verschiedenen Salze der Cyanursäure mit diesem quaternären Ammoniumoxyd darzustellen, wurde eine wässrige Lösung der Base durch Zersetzung des Jodids mit Silberoxyd dargestellt und titrirt. Cyanursäure und Ammoniumoxydlösung wurden dann in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt, und die etwas eingeengten Mischungen zum Krystallisiren über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht. In allen drei Fällen krystallisirte nach einigen Tagen dasselbe Salz in farblosen, glänzenden, durchsichtigen Säulen heraus, während das überschüssig — d. h. mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Cyanursäure — zugesetzte Tetramethylammoniumhydroxyd sich unverändert in den letzten Mutterlaugen vorfand. Die Krystalle verlieren ihren Wassergehalt beim Stehen über Schwefelsäure und werden dabei vollkommen undurchsichtig.

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O = 8,18 %	8,47 %	8,08 %	8,14 %	8,07 %

Beim Erhitzen entwickelt das Salz den Geruch nach Trimethylamin. Die Verbrennungen des entwässerten Salzes ergaben für die unter Anwendung verschiedener Menge Base erhaltenen Präparate die folgenden Resultate:

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 41,59 %	41,42 %	41,56 %	41,59 %	41,79 %
H = 6,93 „	7,21 „	7,18 „	7,18 „	7,07 „
N = 27,72 „	27,88 „	—	—	—

Cyanursaures Chinolin: $C_3N_3O_3H_3 . (C_9H_7N)_3$.

Chinolin löst sich in wässriger Cyanursäurelösung auf, beim Eindampfen dieser Lösung verflüchtigt sich aber die Base vollständig wieder, und schliesslich krystallisirt reine Cyanursäure aus. — Das Salz von der oben angegebenen Zusammensetzung erhielten wir dadurch, dass Cyanursäure und Chinolin — letzteres im Ueberschuss — in verdünntem Alkohol und ebenso cyanursaures Natron[1]) in verdünntem Alkohol gelöst, beide Lösungen gemischt und nun unter den Exsiccator in den luftverdünnten Raum gebracht wurden. Nach längerer Zeit scheidet sich dann das Salz in farblosen Krystallen aus, die sich beim Erhitzen leicht entzünden und mit stark russender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 69,77 %	69,75 %	—
H = 4,65 „	4,80 „	—
N = 16,28 „	—	16,33 %
O = 9,30 „	—	—

[1]) Das Natronsalz war zugesetzt in der Voraussetzung, dass vielleicht ein Chinolinnatrondoppelsalz entstehen könnte. — Ob das Natriumsalz überhaupt für diese Darstellung des cyanursauren Chinolins eine Rolle spielt, das zu entscheiden, werden eben Versuche angestellt.

Digitized by Google

Die folgenden Salze der Cyanursäure mit den Alkaloïden wurden so dargestellt, dass beide Ingredientien in berechneter Menge in alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden.

Cyanursaures Chinin: $C_3N_3O_3H_3 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 9H_2O$.

Feine weisse Krystalle. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennen sie mit leuchtender, stark russender Flamme. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 237° (uncorr.). Ziemlich schwer löslich in viel heissem Wasser; leichter in Alkohol.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	= 26,34 % für 9 Mol.	26,73 %
N	= 11,38 „	11,43 „

Cyanursaures Chinin: $(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 7H_2O$.

Weisses Krystallpulver, erhalten durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von 2 Mol. Cyanursäure und 1 Mol. Chinin. Schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 243° (uncorr.). Leichter löslich in heissem Alkohol, wie in Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	= 17,79 % (7 Mol.)	17,97 %
N	= 15,82 „	15,99 „

Cyanursaures Cinchonin: $C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O + 4H_2O$.

Kleine, glänzende Kryställchen, die bei 254° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, auch wenig löslich in kochendem Alkohol. Neben der Wasserbestimmung wurde aus dem entwässerten Salz die Base abgeschieden und zur Gewichtsbestimmung gebracht.

Die Formel des wasserfreien Salzes:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{19}H_{22}N_2O$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	69,50 %	68,88 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
14,55 % (4 Mol.)	14,56 %.

Digitized by Google

Cyanursaures Cinchonin:

$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_{19}H_{22}N_2O + 10H_2O.$

Weisse Krystalle, aus alkoholischer Lösung erhalten; schmelzen bei 286° unter Zersetzung. Etwas leichter löslich in Wasser und in Alkohol, als das vorige Salz.

Die Formel verlangt für:

$C_{19}H_{22}N_2O(C_3N_3O_3H_3)_2.$

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	53,26 %	53,19 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
24,59 % (10 Mol.)	25,14 %.

Cyanursaures Strychnin:

$C_3N_3O_3H_3 . (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 + H_2O.$

Kleine säulenförmige Krystalle von schwach gelblicher Färbung, aus alkoholischer Lösung krystallisirt. Schmelzen unter Zersetzung bei 287°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Die Formel verlangt für:

$C_3N_3O_3H_3(C_{21}H_{20}N_2O_2)_2.$

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	83,73 %	83,41 %.

Das wasserhaltige Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
2,22 % (1 Mol.)	2,33 %.

Cyanursaures Strychnin: $C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2O.$

Weisse Nadeln, schmelzen unter Zersetzung bei 295° (uncorr.). Etwas löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten sofort wieder auskrystallisirend. Besser löslich in Alkohol.

Die Formel:

$C_3N_3O_3H_3 . C_{21}H_{20}N_2O_2$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	72,02 %	72,41 %.

Das krystallisirte Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
3,76 % (1 Mol.)	3,73 %.

Digitized by Google

Cyanursaures Narcotin: $C_3N_3O_3H_3.C_{22}H_{23}NO_7 + 1^1/_2H_2O$.

Schöne glänzende Nadeln, sehr wenig löslich in Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol; schmelzen gegen 175°.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_{22}H_{23}NO_7$$

verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
Base:	76,19%	76,05%.

Das nicht entwässerte Salz enthält Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
4,74% ($1^1/_2$ Mol.)	4,58%.

Cyanursaures Coffeïn: $C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2 + 4H_2O$.

Kleine farblose Krystallsäulchen, leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol; zersetzen sich beim Erhitzen.

Die Formel:

$$C_3N_3O_3H_3 . C_8H_{10}N_4O_2$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
N = 30,34%	30,53%.

4 Mol. Krystallwasser entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 18,28% (4 Mol.)	18,05%.

Cyanursaures Coffeïn: $(C_3N_3O_3H_3)_2.C_8H_{10}N_4O_2 + 8H_2O$.

Feine weisse Blättchen, durch Krystallisation aus Wasser erhalten. Zersetzen sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die Formel:

$$(C_3N_3O_3H_3)_2 . C_8H_{10}N_4O_2$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
N = 30,97%	31,26%.

8 Mol. Krystallwasser entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 24,16% (8 Mol.)	23,52%.

Digitized by Google

XII. Ueber (1. 2. 3. 4) Duryl-Methyl-Keton und einige Derivate desselben;

von

Ad. Claus und Ed. Föhlisch.

Das zu dieser Untersuchung nöthige v-Durol haben wir nach der von Claus und Föcking[1]) angegebenen Methode dargestellt. Wir haben dieser Darstellungsweise kaum etwas hinzuzufügen, nur sei erwähnt, dass nach besonderen Versuchen, die wir angestellt haben, das Mengenverhältniss, in welchem die drei Durole neben einander entstehen, von dem Mengenverhältniss der in Reaction gebrachten Reagentien kaum abhängig ist, dass dagegen die Temperatur darauf von Einfluss zu sein scheint. Wir haben für die Synthese meist ganz reines Pseudocumol angewendet und dabei beim Arbeiten während des Sommers nur geringe Mengen von symmetrischem Durol erhalten, während benachbartes Durol in reichlicherer Menge, als es von Föcking gewonnen wurde, entstand, und die hauptsächliche Ausbeute in unsymmetrischem Durol bestand.

In einer Mittheilung aus dem Rostocker Laboratorium hat kürzlich Töhl[2]) hervorgehoben, dass man dort diesen Kohlenwasserstoff als Produkt der Aluminiumchloridreaction bisher nicht habe beobachten können. Das erscheint mir nicht auffallend; wenn aber in der gedachten Mittheilung fortgefahren wird: „jedoch sei aus unseren über die Isolirung des Kohlenwasserstoffs gemachten Angaben ersichtlich(!), dass wir kein v-Durol unter den Händen gehabt hätten", so kann ich mit Hrn. Töhl nicht concurriren, um dieser Behauptung ein Verständniss abzugewinnen. Nicht nur von Hrn. Föhlisch, sondern auch von Hrn. Grave und von Hrn. Bruns sind in meinem Laboratorium grössere Mengen Pseudocumol mittelst der Aluminiumchloridreaction auf die Durole verarbeitet worden, und gerade der Reindarstellung des v-Durols ist besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Bei der

[1]) Ber. 20, 3097. [2]) Das. 21, 904.

Digitized by Google

wiederholten, fractionirten Destillation grösserer Mengen v-Durols hat sich dann gezeigt, dass der von Jacobsen zuerst angegebene und später auch von mir und Föcking bestätigte Siedepunkt von 204° nicht ganz genau ist. Das bei 204° (uncorr.) siedende Präparat enthält nämlich stets geringe Mengen von Hexamethylbenzol, resp. Pentamethylbenzol. Durch wiederholte Fractionirung liess sich nämlich eine von 202°—210° destillirende, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fraction isoliren, die so direct den Schmelp. 69° (uncorr.) zeigte, aus der sich aber wieder durch fractionirte Sublimation ein in weissen Blättchen krystallisirendes Produkt vom Schmelzp. 164° (uncorr.), also offenbar Hexamethylbenzol, abscheiden liess. Es geht aus dieser Beobachtung hervor, dass aus dem Pseudocumol bei der Einwirkung von Jodmethyl und Aluminiumchlorid neben Tetramethyl- auch Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol gebildet wird.

Der richtige Siedepunkt des v-Durols dürfte nach unseren Beobachtungen bei 199°—200° (uncorr.) liegen; den Schmelzpunkt desselben Präparates fanden wir bei —4°.

v-Duryl-Methyl-Keton: $(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4 . C_6H . \overset{1.}{CO} . CH_3$, wurde nach der früher[1]) beschriebenen Methode dargestellt.

Die Ausbeuten sind sehr gut und betragen 80%—90% des in Reaction gebrachten Durols. Das durch wiederholte Destillation gereinigte Keton bildet ein braun gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel von angenehm aromatischem Geruch, mit dem Siedep. 258°—260° (uncorr.). In Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Gefunden:	Berechnet:
C = 81,48 %	81,80 %
H = 9,05 „	9,10 „

Die Dampfdichtebestimmung ergab: 6,14 (auf Luft bezogen); berechnet: 6,095.

Das Phenylhydrazinderivat bildet farblose Blättchen, deren Schmelzp. zu 129° (uncorr.) bestimmt wurde.

Durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte kann auch dieses Keton zu der entsprechenden Glyoxylsäure oxydirt werden.

[1]) Ber. 20, 3098.

Digitized by Google

v-Durylglyoxylsäure, (2. 3. 4. 5) Tetramethylbenzoylameisensäure: $(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4 . C_6H . \overset{1.}{CO} . COOH$, bildet ein schwach gelbgefärbtes, zähflüssiges Oel, in kaltem Wasser nur wenig, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. löslich. Sie wird weder beim Abkühlen auf niedere Temperatur noch bei langem Stehen im Exsiccator fest. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet sie Zersetzung.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,9 %	70,05 %
H = 6,7 „	6,7 „

Die Alkalisalze, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind, erhält man nur durch vollständiges Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen in fester Form und zwar als strahlige Krystallkrusten.

Die übrigen Salze der (2. 3. 4. 5) Durylglyoxylsäure sind in Wasser schwerer löslich und krystallisiren verhältnissmässig leicht, doch nur während des Eindampfens ihrer Lösungen in farblosen Nadeln oder aus Nadeln bestehenden Aggregaten aus.

Das Baryumsalz: $(C_{12}H_{13}O_3)_2 . Ba + 4H_2O$ bildet schöne farblose Nadeln, die ihr Wasser bei 130° verlieren.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 11,6 %	11,3 %
Ba[1]) = 22,01 „	22,1 „

Das Calciumsalz: $(C_{12}H_{13}O_3)_2 . Ca + 4H_2O$, ebenfalls weisse Nadeln.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 13,7 %	13,5 %
Ca = 7,6 „	7,7 „

Das Kupfersalz scheidet sich beim vorsichtigen Eindampfen der wässrigen Lösung am Boden des Gefässes in Form von grünen Wärzchen ab, die 3 Mol. H_2O enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 10,2 %	10,5 %.

Das Silbersalz fällt aus concentrirten Salzlösungen durch Umsetzung mit Silbernitrat als flockiger, anfangs weisser,

[1]) Für das wasserhaltige Salz.

Digitized by Google

lichtempfindlicher Niederschlag, der in Wasser ziemlich löslich ist.

Durch Reduction mit Natriumamalgam wird die v-Durylglyoxylsäure leicht übergeführt in die (2. 3. 4. 5) Tetramethylmandelsäure oder v-Durylglycolsäure:

$$(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4 . C_6H . \overset{1.}{CH} . OH . CO . OH;$$

diese krystallisirt aus Alkohol in farblosen Hexaëdern, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, Chloroform etc., sehr leicht löslich sind und bei 160° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,2 %	69,14 %
H = 7,6 „	7,7 „

Die Alkalisalze dieses Mandelsäurederivates sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und zerfliessen, wenn sie zur Trockne eingedampft sind, schon nach kurzem Stehen an der Luft.

Das Kalisalz wurde beim vollständigen Eindampfen seiner Lösung als farblose krystallinische Masse erhalten, die 4 Mol. Wasser enthält, entsprechend der Formel:

$$K . C_{12}H_{15}O_3 + 4H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 22,9 %	22,7 %
K = 12,26 „	12,3 „

Das Baryumsalz krystallisirt aus der stark eingeengten wässrigen Lösung in feinen, farblosen Blättchen, die 3 Mol. Wasser enthalten: $(C_{12}H_{15}O_3)_2 . Ba + 3H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,9 %	9,01 %
Ba = 22,6 „	22,6 „

Das Calciumsalz ist noch leichter löslich, als die Baryumverbindung, es hinterbleibt beim Eindunsten seiner Lösungen als blättrig-krystallinische Masse, deren Zusammensetzung der Formel: $(C_{12}H_{15}O_3)_2 . Ca + 2^1_2H_2O$ entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,07 %	8,7 %
Ca = 8,01 „	8,15 „

Das Silbersalz fällt aus den concentrirten Salzlösungen durch doppelten Austausch mit salpetersaurem Silber als

Digitized by Google

käsiger, lichtempfindlicher Niederschlag, der sich in Wasser ziemlich leicht löst.

(2.3.4.5) Tetramethylphenylessigsäure, v-Durylessigsäure: $(\overset{2.3.4.5.}{CH_3})_4.C_6H.CH_2.COOH$. Sie wird aus der oben beschriebenen entsprechenden Glyoxylsäure, resp. Glycolsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff[1]) dargestellt. Die Ausbeute ist im Allgemeinen eine sehr mässige, da stets ein grosser Theil des Materials bei der Operation verharzt. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen farblosen Nadeln, welche bei 125° (uncorr.) schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc., dagegen nur wenig in kaltem Wasser. — Ich beabsichtige, grössere Mengen dieser Säure (wie ihrer Isomeren) aus dem Durylmethylketon durch das Amid nach der Willgerodt'schen Methode (mittelst Schwefelammonium) darstellen zu lassen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,0 %	75,1 %
H = 8,3 „	8,6 „

Von Salzen haben wir bis jetzt nur das Calciumsalz dargestellt, das sich aus der concentrirten, heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, seideglänzenden, farblosen Nädelchen ausscheidet, welche 3 Mol. Wasser, entsprechend der Formel: $(C_{12}H_{15}O_2)_2.Ca + 3H_2O$, enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 11,3 %	11,1 %
Ca = 8,4 „	8,4 „

Sowohl aus dem v-Durylmethylketon selbst, wie aus den im Vorstehenden beschriebenen Derivaten desselben entsteht durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in der Wärme

die benachbarte Tetramethylbenzoësäure:

$$(\overset{2.3.4.5}{CH_3})_4.C_6H.COOH.$$

Dieselbe bildet ein dickes, im reinen Zustand fast farbloses Oel, das wir bis jetzt auf keine Weise in krystallisirte Form überführen konnten. In heissem Wasser löst sie sich ziemlich leicht auf, ist dagegen in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich und wird von Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. sehr leicht aufgenommen. Beim Erhitzen erleidet sie Zersetzung und lässt bei etwa 270° ein Oel über-

[1]) Vergl. Claus u. Kroseberg, Ber. 20, 2051.

Digitized by Google

gehen, das zu einer krystallinischen, bei 150° schmelzenden Masse erstarrt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,15 %	73,8 %
H = 7,8 „	7,9 „

Die Alkalisalze der v-Tetramethylbenzoësäure sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Natriumsalz bleibt beim vollständigen Eindunsten seiner Lösung als weisse, krystallinische Kruste zurück, die der Formel:

$$C_{11}H_{13}O_2 . Na + 3H_2O$$

entspricht. Das Wasser entweicht bei 110°.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 21,3 %	21,6 %
Na[1]) = 9,05 „	8,9 „

Das Calciumsalz scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Eindunsten in undeutlichen, farblosen Wärzchen ab, die gleichfalls 3 Mol. Wasser enthalten:

$$(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ca + 3H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 12,0 %	11,9 %
Ca = 8,8 „	8,78 „

Das Baryumsalz krystallisirt auch erst aus concentrirter Lösung in undurchsichtigen Krystallaggregaten, welche entsprechend der Formel: $(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ba + 6H_2O$ zusammengesetzt sind.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 18,03 %	17,9 %
Ba = 22,8 „	22,7 „

Das Silbersalz bildet, durch doppelte Umsetzung dargestellt, einen farblosen, flockigen Niederschlag, der in Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 37,8 %	37,74 %.

Das Kupfersalz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in feinen, hellgrünen Blättchen, die wasserreich zu sein und leicht zu verwittern scheinen.

Die Untersuchungen über die benachbarte Tetramethylbenzoësäure werden fortgesetzt und namentlich sollen die bei der Oxydation entstehenden Polycarbonsäuren einem eingehenden Studium unterworfen werden.

---

[1]) Für das wasserhaltige Salz.

Digitized by Google

Chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin;

von

R. Fresenius.

Die Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin ist eine durch Tiefbohrung erhaltene, aus dem in dem Bohrloche eingesetzten eisernen Rohre frei abfliessende Quelle.

Nach den Mittheilungen des Hrn. Prof. Dr. G. Berendt, welcher bei einer Bohrung von 230 bis etwa 300 Met. springendes Wasser in einigermaassen sichere Aussicht gestellt hatte, es aber dahin gestellt liess, ob das Wasser süss oder salzig sein werde, durchsank die Bohrung folgende Schichten:

0—52 Met.	Sande und Grande der Diluvialformation,
52—88 Met.	Letten, Sande und Kohlen der Braunkohlenbildung,
88—135 Met.	Glimmersande des marinen Oberoligocän,
135—230 Met.	Septarienthon des marinen Mitteloligocän,
230—234 Met.	Glaukonitische Sande und Sandsteinbänkchen, welche wohl dem marinen Unteroligocän zuzusprechen sein dürften.

Die unter der Leitung des Bohrtechnikers Beyer aus Flensburg durch dessen Bohrmeister Christian Jenssen mit den neuesten Mitteln der Wasserspülung ausgeführte Bohrung wurde im Juli 1887 begonnen und im December desselben Jahres beendigt.

Zum Zwecke der Füllung der zur Analyse erforderlichen Wassermengen, sowie zur Ausführung der sonst an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten begab sich mein Sohn, Prof. Dr. Heinrich Fresenius, am 24. Januar 1888 nach Berlin. Derselbe stellte fest, dass die Quelle in ihrem gegenwärtigen Zustande in einer Minute 12,8 Lit., somit in einer Stunde 768 Lit. und in 24 Stunden 18432 Lit. Wasser liefert. Durch Einsetzen des Saugrohres einer Pumpe oder eines Pulsometers lassen sich der Quelle weit grössere, aber noch nicht genau festgestellte Wassermengen entnehmen.

Die Temperatur des Wassers ergab sich am 24. Januar 1888 bei einer Lufttemperatur von 5° C. oder 4° R. zu 15,2° C. oder 12,16° R.

Das aus dem eisernen Rohre frei abfliessende Wasser erwies sich sowohl am 24. Januar wie auch am 18. März 1888, an welchem Tage ich die Quelle in Augenschein nahm,

Digitized by Google

als vollkommen klar. Bei Einwirkung der atmosphärischen Luft trübt es sich allmählich etwas und setzt später einen im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat und phosphorsaurem Eisenoxyd bestehenden grünlichgelben Niederschlag ab.

Der Geschmack des Wassers ist stark salzig, einen hervortretenden Geruch hat dasselbe nicht.

Das am 24. Januar 1888 von meinem Sohne der Quelle entnommene Wasser wurde zum Behuf der Analyse in mit Glasstopfen versehenen Flaschen und Ballons in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde in der Art vorbereitet, dass man das Soolwasser direct aus dem Rohre in mit Kalkhydrat beschickte, gewogene Kölbchen fliessen liess. Das zur bakteriologischen Untersuchung bestimmte Wasser wurde mit allen erforderlichen Vorsichtsmaassregeln in sterilisirte Fläschchen gefüllt.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, bei 17,5° C. ausgeführt, ergab:

a)	1,020990
b)	1,021041
im Mittel	1,021016

Die bakteriologische Untersuchung lieferte das Resultat, dass entwickelungsfähige Keime von Mikroorganismen in dem Wasser nicht vorhanden sind.

Die Analyse führte ich im Wesentlichen nach den in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., Bd. II, § 209 u. f. angegebenen Verfahrungsweisen aus, nur bei Bestimmung der Borsäure wandte ich eine vervollkommnete Methode an, eine Combination des von mir früher[1]) angegebenen Verfahrens mit einer Modification der Rosenbladt'schen Methode.[2])

19047 Grm. Wasser versetzte man mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, kochte ein, filtrirte den im Wesentlichen aus den Carbonaten der alkalischen Erden bestehenden Niederschlag ab, wusch denselben aus, verdampfte Filtrat und Waschwasser, nachdem man das kohlensaure Natron zum grösseren Theil mit Salzsäure neutralisirt hatte, bis zur feuchten Salzmasse, setzte die Borsäure durch Ansäuren mit Salzsäure in Freiheit und extrahirte mit Alkohol. Auf diese Weise ergab sich eine alle Borsäure enthaltende alkoholische Lösung, die mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, abdestillirt und auf einen kleinen Rest eingedampft wurde. Den Rückstand säuerte man wieder mit

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 25, 204. [2]) Das. 26, 18.

Digitized by Google

Salzsäure an, extrahirte mit Alkohol, behandelte die alkoholische Lösung wie zuvor und verfuhr mit dem sich hierbei ergebenden Abdampfungsrückstande noch einige Male in gleicher Weise. Die schliesslich erhaltene geringe Salzmasse brachte man in einen kleinen Destillirapparat, fügte dann Salzsäure und Methylalkohol zu und destillirte. Nachdem der Methylalkohol abdestillirt war, wiederholte man dies, bis der Destillationsrückstand sich als borsäurefrei erwies. Die erhaltenen Destillate wurden in reiner Kalilauge aufgefangen, der Alkohol abgedampft und die Borsäure nach dem Verfahren von A. Stromeyer abgeschieden. Die Menge des erhaltenen reinen Borfluorkaliums betrug 0,2214 Grm., entsprechend Borsäure . . . . . 0,003226 p. M.

Da die bei der ganzen Analyse erhaltenen Originalzahlen, die Berechnung und Controle der Analyse in einer besonderen, in C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1888, erschienenen Brochüre veröffentlicht sind, so begnüge ich mich damit, hier nur die Zusammenstellung der Resultate mitzutheilen.

Bestandtheile der Soolquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	26,715189
Chlorkalium	0,139062
Chlorlithium	0,002197
Chlorammonium	0,018855
Chlorcalcium	0,520697
Chlormagnesium	0,644199
Bromnatrium	0,020943
Jodnatrium	0,000598
Schwefelsaurer Kalk	0,297493
„ Strontian	0,037129
„ Baryt	geringe Spur
Kohlensaure Magnesia	0,245551
Kohlensaures Eisenoxydul	0,008097
„ Manganoxydul	0,000160
Phosphorsaure Thonerde	0,000107
Kieselsaure Thonerde (Al_2O_3, $3SiO_2$)	0,002178
Borsaurer Kalk	0,005807
Kieselsäure	0,013925
Summe	28,672132

Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,131754
Kohlensäure, völlig freie	0,014010
Summe aller Bestandtheile	28,817896

Digitized by Google

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	26,715189
Chlorkalium	0,139062
Chlorlithium	0,002197
Chlorammonium	0,018855
Chlorcalcium	0,520697
Chlormagnesium	0,644199
Bromnatrium	0,020943
Jodnatrium	0,000598
Schwefelsaurer Kalk	0,297493
„ Strontian	0,037129
„ Baryt	geringe Spur
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,874178
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,011168
„ „ Manganoxydul	0,000221
Phosphorsaure Thonerde	0,000107
Kieselsaure Thonerde (Al_2O_3, $3SiO_2$)	0,002173
Borsaurer Kalk	0,005807
Kieselsäure	0,013925
Summe	28,803886
Kohlensäure, völlig freie	0,014010
Summe aller Bestandtheile	28,817896

Die Soolquelle des Admiralsgartenbades ist somit eine solche von mittlerem Gehalt an Chlornatrium, wie an Chlorcalcium und Chlormagnesium, auch von einem erwähnenswerthen Gehalt an Bromnatrium und Jodnatrium, welche nur mässige Mengen von schwefelsaurem Kalk und doppeltkohlensaurer Magnesia, eine geringe Menge doppeltkohlensauren Eisenoxyduls und wenig freie Kohlensäure enthält.

Um die Vergleichung mit anderen Soolquellen zu erleichtern, stelle ich die genannten Hauptbestandtheile der Quelle des Admiralsgarten-Bades mit den entsprechenden Bestandtheilen anderer bekannter, zu Badezwecken verwendeter und im Hinblicke auf die zu vergleichenden Bestandtheile ähnlicher Soolquellen zusammen.

1. Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile Chlornatrium:

Oeynhausen	33,42
Pyrmont	32,00
Nauheim (Friedrich-Wilhelm-Sprudel)	29,29
Admiralsgartenbad	26,71
Artern	24,49
Hall (in Württemberg)	23,80
Nauheim (grosser Sprudel)	21,82
Nauheim (kleiner Sprudel)	17,14
Kreuznach (Oranienquelle)	14,15

Digitized by Google

2. Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile **Chlorcalcium und Chlormagnesium:**

Kreuznach (Oranienquelle) . . .	2,96
Dürkheim (Bleichbrunnen) . . .	2,17
Reichenhall	1,80
Kreuznach (Elisenquelle)	1,76
Münster am Stein	1,38
Pyrmont	1,34
Oeynhausen	1,29
Admiralsgartenbad	1,16
Rothenfelde	0,89
Jaxtfeld	0,74
Elmen	0.68

3. Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile **Bromnatrium:**[1])

Kreuznach (Elisenquelle)	0,045
Reichenhall	0,033
Wildegg	0,031
Iwonicz (Karlsquelle)	0,023
Admiralsgartenbad	0,021
Dürkheim (Bleichbrunnen) . . .	0,020
Dürkheim (neuerbohrte Quelle) . .	0,019
Rosenheim	0,016
Sulza (Mühlquelle)	0,013

4. Es enthalten 1000 Theile Wasser Theile **Jodnatrium:**[2])

Dürkheim (Bleichbrunnen) . . .	0,0019
Kreuznach (Oranienquelle) . . .	0,0015
Krankenheil (Jod-Sodaquelle) . .	0,0015
Krankenheil (Jod-Schwefelquelle) .	0,0008
Passug	0,0008
Admiralsgartenbad	0,0006
Kreuznach (Elisenquelle)	0,00042
Hubertusbad	0,00022

Aus diesen Zusammenstellungen ergiebt sich, welche Stelle die Soolquelle des Admiralsgarten-Bades im Hinblick auf ihre Hauptbestandtheile unter anderen Soolquellen einnimmt, sowie, dass dieselbe zu den Heilzwecken, zu welchen Soolquellen verwendet zu werden pflegen, sich sehr wohl eignet. Ihre Erborung wird daher von den Bewohnern Berlins, welche auf den Gebrauch von Soolbädern angewiesen sind, freudig begrüsst werden.

---

[1]) Bei den Mineralquellen, bei welchen das Brom in den Analysen als Brommagnesium oder Bromkalium aufgeführt ist, wurden diese zum Zwecke der Vergleichung auf Bromnatrium berechnet.

[2]) Bei den Mineralquellen, bei welchen das Jod in den Analysen als Jodmagnesium aufgeführt ist, wurde dieses zum Zwecke der Vergleichung auf Jodnatrium berechnet.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Naphtoësäuren;

von

A. G. Ekstrand.

(Schluss.[1])

Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 239°.

Wie schon früher (S. 157) bemerkt, bilden sich beim Digeriren der α-Naphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41 zwei isomere Mononitrosäuren, von denen die eine im Vorigen geschildert worden ist; die andere war schwer löslich in Alkohol und krystallisirte daraus in feinen, gelblich weissen Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 239° schmolzen. Die Säure fordert zum Lösen 187 Thle. käuflichen Alkohol und 4820 Thle. Wasser, beide von gewöhnlicher Temperatur. In warmem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist sie sehr leicht löslich, und eine heisse alkoholische Lösung erstarrt fast beim Erkalten; auch in heissem Wasser ist sie ziemlich löslich und scheidet sich beim Abkühlen in voluminösen Flocken von langen Nädelchen ab. Sie lässt sich auch sublimiren, und tritt dann ebenfalls in feinen Nadeln auf.

24,1364 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösung gaben 0,1284 Grm. Rückstand.

36,1928 Grm. einer bei Zimmertemperatur gesättigten Wasserlösung gaben 0,0075 Grm. Rückstand.

0,1500 Grm. gaben bei 11° und 768,3 Mm. 8,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CO_2H$:
N	6,86	6,45 %.

Der Aethyläther krystallisirte aus Alkohol in langen, verfilzten, fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 92°—93°.

0,2600 Grm. gaben 0,6030 Grm. CO_2 und 0,1185 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CO_2C_2H_5$:
C	63,27	63,67 %
H	5,03	4,49 „ .

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_2CO_2Na + 5H_2O$, ist sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser und krystallisirt beim Verdunsten des Wassers in gelben, feinen Nadeln.

[1]) Vergl. S. 139—185.

Digitized by Google

1. 0,5556 Grm. des zwischen Löschpapier getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° 0,1538 Grm. H_2O = 27,68 %; ber. 27,38 % H_2O.

2. 0,0796 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0248 Grm. Na_2SO_4 = 10,05 % Na; ber. 9,62 % Na.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ca + 2H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, bildete gelbe Krystallnadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren.

0,4157 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren bei 130° 0,0295 Grm. H_2O = 7,09 %; ber. 7,00 % H_2O; der Rückstand, 0,3862 Grm., gab 0,1110 Grm. $CaSO_4$ = 8,44 % Ca; ber. 8,36 % Ca.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat erhalten, bildete gelbe Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich löslich waren.

0,6903 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren bei 140° 0,0666 Grm. H_2O = 9,64 %; ber. 9,96 % H_2O; der Rückstand, 0,6237 Grm., gab 0,2613 Grm. $BaSO_4$ = 24,62 % Ba; ber. 24,07 % Ba.

Von Graeff[1]) ist ein anderes Baryumsalz erhalten worden, dem er die Zusammensetzung:

$$5[(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ba] + BaO + 10H_2O$$

zuschreibt; diese Formel ist allerdings etwas eigenthümlich, und bei meinem Versuche, obwohl ich in derselben Weise verfahren habe wie Graeff, ist kein derartiges Salz erhalten worden.

Das Bleisalz war zu schwer löslich, um durch Kochen der Säure mit Wasser und Bleicarbonat erhalten zu werden, es wurde daher aus einer heissen Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetat gefällt und bildete einen fast weissen Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadeln bestand. Die Analyse führte zur Formel: $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Pb + 5^1/_2 H_2O$.

0,4158 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 150° 0,0550 Grm. H_2O = 13,22 %; ber. 13,41 % H_2O; der Rückstand, 0,3608 Grm., gab 0,1672 Grm. $PbSO_4$ = 31,65 % Pb; ber. 32,39 % Pb.

[1]) Zur Kenntniss der Mononitronaphtalincarbonsäuren. Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1883.

Digitized by Google

Graeff hat auch ein Kaliumsalz,

$$C_{10}H_6NO_2CO_2K + H_2O,$$

dargestellt und analysirt.

Ebenfalls sind von ihm einige Aether dargestellt worden, wie der Methyläther vom Schmelzp. 109°—110°, der Aethyläther vom Schmelzp. 93° und der Isopropyläther vom Schmelzp. 101,5°.

Das Nitril, $C_{10}H_6NO_2CN$, ist von Graeff neben anderen Produkten beim Nitriren des α-Naphtonitrils erhalten worden; sein Schmelzp. liegt bei 205°.

Was die Stellung der Nitrogruppe in dieser Nitro-α-naphtoësäure anbetrifft, so hat Graeff[1]) die Nitrosäure theils mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, theils mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12 behandelt und in beiden Fällen eine Nitrophtalsäure vom Schmelzp. 212° (Schmelzp. des Anhydrides 163°—164°) erhalten, in welcher die beiden Carboxyl- und die Nitrogruppe die Stellungen 1. 2. 3. einnehmen. Um womöglich die Carboxylgruppe in der Nitronaphtoësäure durch eine Nitrogruppe zu substituiren, habe ich die Säure mit einem Ueberschusse an Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 erhitzt, bis sich alles gelöst hatte, was längere Zeit forderte. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von Krystallnadeln entstand. Beim Digeriren mit Sodalösung blieb ein Theil des Niederschlags ungelöst zurück und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 211°—212°. Es war also das α-Dinitronaphtalin, das nach Beilstein und Kurbatow[2]) bei 211°, nach Aguiar[3]) bei 216° schmelzen soll, und dessen Constitution man durch die Formel:

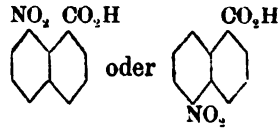
auszudrücken gewohnt ist. Dem gegenüber sind Beilstein und Kurbatow durch ihre Oxydationsversuche mit Salpeter-

[1]) Ber. 15, 1127.
[2]) Ann. Chem. 202, 219.
[3]) Ber. 5, 372.

Digitized by Google

säure zu der Ansicht gelangt, dass zwar die beiden Nitrogruppen in verschiedenen Benzolkernen stehen müssen, glauben aber die Möglichkeit einräumen zu sollen, dass die eine Nitrogruppe in β-Stellung eingetreten ist, was jedoch hinfällig erscheint, nachdem Atterberg[1]) aus dem α-Dinitronaphtalin das γ-Dichlornaphtalin erhalten hat, worin nach Cleve[2]) die zwei Chloratome unzweifelhaft α-Stellungen einnehmen.

Die hier in Rede stehende Nitro-α-naphtoësäure hat daher auch ihre Substituenten in α-Stellungen und muss somit entweder



sein. Die erste Formel kommt, wie schon gezeigt, mit aller Wahrscheinlichkeit der isomeren Nitrosäure vom Schmelzp. 215° zu; für die Nitrosäure vom Schmelzp. 239° bleibt daher nur die letzte Formel übrig, was wiederum die alten Formeln des α-Dinitronaphtalins und des γ-Dichlornaphtalins bestätigt.

Amido-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 211°—212°.

Die obige Nitro-α-naphtoësäure wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst und mit Ferrosulfat reducirt, wie für die isomere Amidosäure angegeben worden ist (S. 159). Das Filtrat vom ausgeschiedenen Ferrihydrat wurde mit Essigsäure angesäuert, wonach die Lösung sich bald mit feinen Krystallnadeln erfüllte. Diese Krystalle waren anfangs farblos, gingen aber nach und nach in Violett über. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 211°—212°.

1. 0,2162 Grm. gaben 0,5558 Grm. CO_2 und 0,0996 Grm. H_2O.
2. 0,3296 Grm., nach Kjeldahl's Methode behandelt, gaben 0,02433 Grm. N.
3. 0,2156 Grm. gaben nach derselben Methode 0,01622 N.

[1]) Ber. 9, 1188.
[2]) Das. 9, 1734.

Digitized by Google

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{10}H_6NH_2CO_2H$
C	70,12	—	—	70,58 %
H	5,11	—	—	4,81 „
N	—	7,38	7,52	7,48 „

Die Amidosäure löste sich unbedeutend in Aether, etwas mehr in Alkohol und Eisessig; sie war auch etwas löslich in kochendem Wasser, aber die daraus krystallisirende Verbindung hatte nicht mehr den Schmelzpunkt der Amidosäure; er lag nämlich bei 198°—199° und blieb auch nach dem Umkrystallisiren unverändert.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimirte die Säure in gelben Nadeln, die gegen 196° schmolzen. Es scheint daher, als ob die Amidosäure leicht in eine andere Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkte übergehen kann, was jedoch bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2CO_2)_2Ca + 3H_2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Kalkmilch und Entfernung des Kalküberschusses durch Kohlendioxyd erhalten; es war sehr leicht löslich und bildete harte, etwas violettgefärbte Nadeln.

0,2394 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 135° 0,0296 Grm. H_2O = 12,36 %; ber. 11,58 % H_2O; der Rückstand, 0,2098 Grm., gab 0,0707 Grm. $CaSO_4$ = 9,91 % Ca; ber. 9,73 % Ca.

Monacetylamido-α-naphtoësäure,

$$C_{10}H_6NH.C_2H_3O.CO_2H,$$

wurde beim Kochen der Amidosäure mit Essigsäureanhydrid gebildet. Nachdem alles gelöst war, wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Verdunsten unter Zusatz von Alkohol entfernt und der Rückstand in heissem Alkohol gelöst; daraus setzte sich ein krystallinisches Pulver ab, das aus mikroskopischen Nadeln bestand. Der Schmelzpunkt lag über 280°.

0,1444 Grm. gaben 0,3606 Grm. CO_2 und 0,0690 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	68,07	68,12 %
H	5,26	4,80 „

Digitized by Google

Die Amidosäure geht auch mit stärkeren Säuren, wie Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Salpetersäure, salzartige Verbindungen ein.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6NH_2CO_2H \cdot HCl$. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure löste sich allmählich die Amidosäure, und aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten lange, schwach violettgelbe Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem aber ziemlich löslich waren; auch in Alkohol war die Verbindung löslich. Der Schmelzpunkt lag über 290°. Krystallisirte ohne Krystallwasser.

0,2393 Grm. gaben 0,1569 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet:
HCl	16,63	16,33 %

Das Sulfat, $(C_{10}H_6NH_2CO_2H)_2H_2SO_4$, wurde durch Kochen der Amidosäure mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus der filtrirten Lösung setzten sich röthliche, büschelförmig vereinigte Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich waren, als das Chlorhydrat. Beim Erhitzen auf 280° schien Zersetzung einzutreten. Enthielt kein Krystallwasser.

1. 0,0922 Grm. gaben 0,1878 Grm. CO_2 und 0,0363 Grm. H_2O.
2. 0,1755 Grm. gaben 0,0935 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet:
	1.	2.	
C	55,55	—	55,93
H	4,38	—	3,81
H_2SO_4	—	22,39	20,76

Nach dem zu gross gefundenen Schwefelsäuregehalt zu schliessen, muss die analysirte Substanz trotz des Auswaschens mit Wasser mechanisch anhaftende Schwefelsäure enthalten haben.

Das Nitrat, $(C_{10}H_6NH_2CO_2H)HNO_3$. In verdünnter Salpetersäure löst sich die Amidosäure beim Erwärmen ziemlich leicht; das Nitrat krystallisirte in langen, violetten Nadeln.

0,2023 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,3954 Grm. CO_2 und 0,0755 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	53,28	52,80 %
H	4,15	4,00 „

Digitized by Google

Die Verbindung fing schon gegen 220° an unter Zersetzung zu schmelzen. Sie war in Alkohol sehr leicht löslich.

Nitroacetamido-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 259°.

Die Amido-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 211° wurde mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt und das gewonnene Acetamidoderivat in Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde nachher mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Bald schossen kleine, gelbe Krystallnadeln an, die, von der Mutterlauge befreit, aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Farbe der so gereinigten Säure war weisslichgelb, und der Schmelzpunkt lag bei 259°. In Alkohol war die Säure leicht löslich.

0,1727 Grm. gaben bei 21,6° und 761,3 Mm. 15,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5NO_2NH.C_2H_3O.CO_2H$:
N	10,40	10,21 %.

Einwirkung von Chlor auf die Amido-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 211°.

Dichlornaphtochinon-α-carbonsäure.

Beim Einleiten von Chlorgas in eine mit etwas Jod versetzte heisse Eisessiglösung dieser Amidosäure trat bald eine eigenthümliche Reaction ein, indem sich ein krystallinisches Pulver abschied, welches gegen 260° schmolz. Das Pulver war schwer löslich in Eisessig und wurde daher durch Auskochen damit gereinigt. Die Farbe war fast chocoladebraun.

1. 0,2070 Grm. gaben bei 11,2° und 751,9 Mm. 13 Ccm. N.
2. 0,2190 Grm. gaben 0,3287 Grm. AgCl.
3. 0,2284 Grm. gaben 0,2870 Grm. CO_2 und 0,0766 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{11}H_2Cl_4N_2O_4$
C	—	—	34,28	34,92 %
H	—	—	3,72	3,17 „
Cl	—	37,12	—	37,68 „
N	7,50	—	—	7,52 „

Digitized by Google

Aus dem Folgenden wird ersichtlich, wie man die berechnete Formel wahrscheinlich zu deuten hat.

Mit Ammoniak übergossen, unterlag die Verbindung sofort einer merkwürdigen Veränderung, indem sie in rothe Nadeln verwandelt wurde, die in Wasser leicht löslich waren. Ein Zusatz von Essigsäure zum Wasser verminderte die Löslichkeit etwas. Die rothe Verbindung löste sich auch in starker Essigsäure beim Erwärmen und krystallisirte daraus in langen, hübschen, fast chromsäureähnlichen Nadeln. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, schon etwas über 200° trat Schwärzung und wahrscheinlich Zersetzung ein.

1. 0,2054 Grm. gaben 0,3504 Grm. CO_2 und 0,0774 Grm. H_2O.
2. 0,2302 Grm. gaben bei 18,2° und 767 Mm. 18,6 Ccm. N.
3. 0,2297 Grm. gaben 0,1100 Grm. AgCl.
4. 0,2057 Grm., aus starker Essigsäure umkrystallisirt, gaben bei 15,4° und 759 Mm. 16 Ccm. N.

	Gefunden:				Berechnet für:
	1.	2.	3.	4.	$C_{11}H_{11}ClN_2O_5$
C	46,54	—	—	—	46,07 %
H	4,18	—	—	—	3,83 „
Cl	—	—	11,45	—	12,39 „
N	—	9,60	—	9,24	9,77 „ .

Der Chlorgehalt war also durch die Ammoniakbehandlung wesentlich erniedrigt, und der Gedanke lag jetzt nahe, dass die ursprüngliche Verbindung möglicherweise Salmiak enthielt; ich stellte daher eine neue Quantität dar in derselben Weise wie vorher, nur mit dem Unterschiede, dass etwas stärkerer Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde, was jedoch ohne Einfluss auf das Resultat zu sein schien, indem die jetzt erhaltene Verbindung in Aussehen und Eigenschaften der oben geschilderten ähnelte. Um etwa beigemengtes Chlorammonium zu entfernen, wurde das Krystallpulver, welches sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von weissen und braunen Krystallen herausstellte, mit Wasser erwärmt, worin die weissen Kryställchen leicht löslich waren, und die filtrirte wässerige Lösung gab beim Abdampfen einen weissen, salzigen Rückstand, der aus fast reinem Chlorammonium bestand. Die in Wasser unlösliche Verbindung wurde

Digitized by Google

behufs Reinigung in kochendem Eisessig gelöst und krystallisirte daraus beim Erkalten in langen, breiten, stumpfwinkelig zugespitzten Nadeln, die unter Aufblähen bei 259° schmolzen. Sie waren ganz stickstofffrei.

1. 0,1781 Grm. gaben 0.3078 Grm. CO_2 und 0,0310 Grm. H_2O.
2. 0,1579 Grm. gaben 0,1800 Grm. AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$
C	47,89	—	48,70 %
H	1,96	—	1,47 „
Cl	—	28,18	26,20 „ .

Da der für die berechnete Formel allzu hohe Chlorgehalt vielleicht von einer Verunreinigung herrührte, wurde die Säure mit Sodalösung digerirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, wobei ein aus schwach violetten Nadeln bestehender Niederschlag ausfiel. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig war die Verbindung der vorigen ganz gleich.

0,1053 Grm. gaben 0,1076 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$:
Cl	25,28	26,20 %.

Durch die Behandlung mit Soda war also etwas Chlor eliminirt worden, es waren aber dennoch beinahe zwei Atome geblieben.

Bei einem anderen Versuche wurde die aus der Sodalösung ausgefällte Verbindung in Alkohol gelöst und krystallisirte daraus in breiten violett gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 255°.

0,1413 Grm. gaben 0,2474 Grm. CO_2 und 0,0282 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$:
C	47,77	48,70 %
H	2,19	1,97 „ .

Wie man sieht, lassen die Analysenergebnisse etwas zu wünschen übrig, was damit zusammenhängt, dass die hier zu besprechende Dichlornaphtochinoncarbonsäure theils das eine Chloratom leicht abgiebt, indem Sodalösung sogar dasselbe nicht intact lässt, theils von der Bereitung her ein wenig mit höheren Chlorderivaten vermischt zu sein scheint, welche nicht in einfacher Weise zu entfernen sind.

Digitized by Google

Gegen Ammoniak verhielt sich die Dichlornaphtochinoncarbonsäure gerade so wie das ursprüngliche Chlorirungsprodukt; sie löste sich leicht darin, und die Lösung nahm, besonders beim Erwärmen, bald eine braune Farbe an und schied nach einiger Zeit einen zinnoberrothen Niederschlag von feinen Nadeln aus.

0,1350 Grm. dieses Niederschlages gaben 0,0690 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{11}H_{11}ClN_2O_5$:
Cl	12,62	12,39 % .

Durch Ammoniak war daher der Säure ein Chloratom entzogen, und statt dessen eine Hydroxylgruppe zugeführt worden, und in dem erhaltenen Produkte war wenigstens die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniumgruppe vorhanden, weil es, gerade wie ein Ammoniumsalz, bei gelindem Erwärmen mit schwacher Natronlauge Ammoniak entwickelte. Das Salz unterlag keiner nennenswerthen Zersetzung durch Essigsäure, weil es aus sehr starker Säure beinahe unverändert krystallisirte (Analyse 4. S. 248). Durch Mineralsäuren wurde es dagegen zersetzt, und Chlorwasserstoffsäure erzeugte einen aus feinen, rothen Nadeln bestehenden Niederschlag, der gegen 286° schmolz.

1. 0,1482 Grm. dieses Niederschlages, bei 100° getrocknet, gaben 0,0885 Grm. AgCl.

2. 0,1654 Grm. gaben bei 15° und 758,2 Mm. 6,6 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{11}H_8ClNO_5$
Cl	14,27	—	13,17 %
N	—	5,04	5,19 „ .

Die Substanz war, weil aus Mutterlaugen ausgefällt, wahrscheinlich nicht ganz rein, aber die Analysen zeigen doch einerseits, dass eine NH_3-Gruppe abgespalten worden, andererseits, dass die Verbindung wenigstens bei 100° keinen Chlorwasserstoff enthielt und daher nicht als Chlorhydrat aufzufassen ist.

Wie oben bemerkt, wird die Säure $C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H$ von Salzlösung fast unverändert aufgenommen, während Ammoniak derselben ein Chloratom entzieht; es war von vornherein anzunehmen, dass auch die fixen Alkalien sich wie

Digitized by Google

Ammoniak verhalten, was durch den Versuch bestätigt wurde. Die Säure wurde mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, wobei ein rother, flockiger Niederschlag entstand, der in Wasser vollständig löslich war; die mit Chlorwasserstoff angesäuerte Lösung setzte zwar keinen Niederschlag ab; nach Abdampfen krystallisirte aber eine Substanz, die, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt, in gelbrothen, harten Blättern erhalten wurde, die gegen 240° schmolzen und keinen Glührückstand hinterliessen.

0,0737 Grm. gaben 0,0880 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5O_3OHCl.CO_2H$:
Cl	12,76 %	14,05 %.

Diese Analyse, obwohl mit zu geringer Substanzmenge ausgeführt, beweist dennoch, dass auch durch alkoholisches Kali die Ersetzung des einen Chloratomes mit Hydroxyl bewerkstelligt werden kann, wahrscheinlich wird sich wässeriges Kali ebenso verhalten.

Monochloroxynaphtochinoncarbonsäure wurde auch aus dem oben genannten rothen Ammoniakderivate, $C_{11}H_8ClNO_5$, erhalten, indem dieses mit schwacher Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erhitzt wurde; auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure schied sich dann allmählich eine Masse von gelbrothen Nadeln ab, die in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser aber schwer löslich waren. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser wurde die Verbindung in harten, orangegelben, rhombischen Tafeln erhalten, die unter Aufblähen bei 246° schmolzen. Sie waren stickstofffrei.

0,1769 Grm. gaben 0,3410 Grm. CO_2 und 0,0427 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5O_2OHClCO_2H$:
C	52,57	52,28 %
H	2,66	1,98 „ .

Aus diesen Verhältnissen lässt sich nun der Verlauf beim Einwirken des Ammoniaks auf Dichlornaphtochinoncarbonsäure in einfacher Weise erklären; es muss nämlich eine Hydroxylgruppe das eine Chloratom substituirt haben,

Digitized by Google

und gleichzeitig ein Diammoniumsalz nach folgendem Schema entstanden sein:

$$C_{10}H_5O_2ClCO_2H + 3NH_3 + H_2O = NH_4Cl + C_{11}H_{11}ClN_2O_5 =$$
$$NH_4Cl + C_{10}H_5O_2ONH_4ClCO_2NH_4.$$

Dieses Ammoniumsalz, welches nicht oder nur wenig von Essigsäure angegriffen wird, zersetzt sich in Berührung mit stärkeren Säuren so, dass das saure Salz

$$C_{11}H_8ClNO_5 = C_{10}H_3O_2ONH_4ClCO_2H$$

entsteht. Dass man es hier nicht mit einem Amide zu thun hat, geht aus der Leichtigkeit hervor, womit das Ammoniak von schwacher Natronlauge ausgetrieben wird, obwohl das Salz andererseits durch seine Beständigkeit gegen Chlorwasserstoffsäure den Amiden ähnlich ist.

Zusammenfassung. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Eisessiglösung der Amido-α-naphtoësäure (1,4) wird die Amidogruppe leicht ausgetrieben, und weil dabei sowohl Dichlornaphtochinoncarbonsäure wie Chlorammonium entstehen, muss die Reaktion, wenigstens der Hauptsache nach, in folgender Weise gedacht werden:

$$C_{10}H_6NH_2CO_2H + 8Cl + 2H_2O = C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H + NH_4Cl + 5HCl.$$

Es entstehen auch nebenbei andere, theilweise schmierige Produkte, die aber nicht untersucht worden sind.

Die aus der Eisessiglösung abgeschiedene Krystallmasse scheint ziemlich constant die Zusammensetzung:

$$C_{11}H_{12}Cl_4N_2O_4 = C_{10}H_3O_2Cl_2CO_2H + 2NH_4Cl$$

zu haben, wahrscheinlich aus dem Grunde, dass von dem Chlorammonium, weil schwer löslicher in Eisessig, verhältnissmässig mehr auskrystallisirt, als von der Säure, wovon in der essigsauren Mutterlauge noch viel enthalten war.

Wie ersichtlich, fordert die eben geschilderte Reaktion die Gegenwart von Wasser, und ich habe noch nicht prüfen können, wie der Chlorirungsprocess in absolut wasserfreiem Eisessig verläuft; wahrscheinlich wird das Resultat ein anderes sein.

Die erhaltene Dichlornaphtochinoncarbonsäure verliert leicht das eine Chloratom schon beim Uebergiessen mit gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit und geht dabei in die Mono-

Digitized by Google

chloroxynaphtochinoncarbonsäure über, deren neutrales Ammoniumsalz: $C_{10}H_3O_2ONH_4ClCO_2NH_4$ hübsche zinnoberrothe Nadeln bildet.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass die Ammoniakderivate der Chloroxynaphtochinoncarbonsäure sich in Alkalilauge mit tief purpurrother Farbe lösen, welche jedoch bald ins Braune übergeht.

Ob die obigen Verbindungen als Derivate des α- oder des β-Naphtochinons aufzufassen sind, lässt sich aus ihren bisher bekannten Verhältnissen nicht entscheiden, ich kann jedoch nicht umhin, zu bemerken, dass sie etwas an das Dichlor-α-naphtochinon erinnern, indem dasselbe gleichfalls unter Einwirkung von Alkalien in Monochloroxynaphtochinon übergeht (Graebe[1]). Leider reichte das Material für weitere Versuche nicht aus.

Wie aus der Peri-amido-α-naphtoësäure vermittelst des Naphtostyrilchinons verschiedene Derivate der β-Naphtochinoncarbonsäure sich werden darstellen lassen (s. S. 185), so bietet vielleicht die Amido-α-naphtoësäure (1,4') ein geeignetes Material für das Studium der α-Naphtochinoncarbonsäure und ihrer Derivate.

Monochlor-mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 227°.

Die Perichlor-α-naphtoësäure (1,1') wurde unter Kühlung mit rother, rauchender Salpetersäure übergossen, und das erhaltene Produkt mit Wasser versetzt, wobei es in eine zähe Masse überging. Beim Digeriren mit Sodalösung blieb ein Theil davon ungelöst zurück; aus dem Filtrate schied sich auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, der in Alkohol leicht löslich war und aus der alkoholischen Lösung in zweierlei Krystallen, wie es schien, nämlich theils in rhombischen Blättern, theils in Nadeln krystallisirte. Auch nach erneutem Lösen und langsamem Krystallisirenlassen wurden dieselben in zwei Krystall-

[1]) Ann. Chem. 149, 3.

Digitized by Google

formen erhalten, beide zeigten aber denselben Schmelzp. 226°, und waren daher wahrscheinlich identisch; noch einmal wurde das Umkrystallisiren wiederholt, und die Verbindung schoss dann in breiten Prismen vom Schmelzp. 227° an.

0,1738 Grm. gaben bei 13,6° und 749 Mm. 8,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNO_2CO_2H$:
N	5,83	5,56 %.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellt, krystallisirte aus Alkohol in weissgelben Schuppen vom Schmelzp. 84°.

0,1825 Grm. gaben 0,3712 Grm. CO_2 und 0,0641 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNO_2CO_2C_2H_5$:
C	55,47	55,81 %
H	3,88	3,57 „ .

Chloramido-α-naphtoësäure.

Die vorstehende Nitrochlornaphtoësäure wurde, wie gewöhnlich, in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat reducirt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt, und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Die Amidosäure krystallisirte daraus in hübschen, farblosen Nadeln, die schon bei 210° zu schmelzen anfingen; dabei schien jedoch eine Veränderung eingetreten zu sein, indem die Verbindung nachher erst über 285° vollständig geschmolzen war.

0,2171 Grm. gaben bei 14,4° und 757,6 Mm. 11,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5ClNH_2CO_2H$:
N	6,33	6,32 %.

Das Chlorhydrat, durch Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf die Amidosäure erhalten, war ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirte in langen, harten Nadeln, besonders leicht aus einer mit Chlorwasserstoff stark angesäuerten Lösung.

Es mag hervorgehoben werden, dass der Unterschied bezüglich des Schmelzpunktes zwischen der hier in Rede stehenden Nitrochlor-α-naphtoësäure und der oben (S. 170) besprochenen Isomeren ganz gering ist, wohingegen die Schmelzpunkte der betreffenden Aethyläther sich bedeutend

Digitized by Google

mehr von einander unterscheiden. Auch in einer anderen Beziehung sind die beiden Nitrochlorderivate verschieden: die bei 224°—225° schmelzende Säure giebt nämlich ein Amidoderivat, das beim Erhitzen mit Alkohol leicht in das indifferente Monochlornaphtostyril übergeht, während das aus der bei 227° schmelzenden Säure erhaltene Amidoderivat beim Kochen mit Alkohol unverändert bleibt.

Dichlor-mononitro-α-naphtoësäure.

Die Dichlor-α-naphtoësäure (CO_2H, Cl, Cl: 1, 1′, 4′) wurde in rother rauchender Salpetersäure gelöst, und die Lösung ein wenig auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Produkt war in der salpetersauren Mutterlauge sehr leicht löslich und schied sich auf Zusatz von Wasser als ein Harz aus. Beim Digeriren desselben mit Ammoniak blieb ein Theil ungelöst, und aus dem Filtrate wurde die Nitrosäure mit Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag war auch jetzt eine zähe Masse, die mit Wasser gewaschen und dann in ganz wenig Eisessig gelöst wurde. Nachdem das Lösungsmittel fast vollständig verdunstet war, setzte sich eine Krystallkruste ab, die gepresst und mit etwas Eisessig gewaschen wurde. Der so gereinigte Körper war hellgelb und schmolz gegen 165°. Wegen seiner grossen Leichtlöslichkeit sowohl in Alkohol wie in Eisessig konnte er durch Umkrystallisiren nur schwer gereinigt werden; die Lösungen trockneten zuweilen fast ein.

0,1748 Grm. gaben bei 17° und 760,5 Mm. 7,6 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_4Cl_2NO_2CO_2H$:
N	5,14	4,89 %.

Aehnlich wie eine der weiter unten zu beschreibenden Trinitro-α-naphtoësäuren, hatte auch diese Nitrodichlornaphtoësäure einen intensiv bitteren Geschmack, so dass schon die geringste Spur davon einen lebhaften Ekel hervorrief.

Es ist mir nicht gelungen, aus dieser Säure einen krystallisirenden Aethyläther darzustellen. Aus der alkoholischen Lösung setzte er sich wiederholt zähe und klebrig ab.

Digitized by Google

Dinitroderivate der α-Naphtoësäure.

Um solche zu erhalten, wurde die α-Naphtoësäure in kleinen Portionen zu einem Ueberschuss von rother rauchender Salpetersäure gesetzt, und die durch die Reaction hervorgebrachte Erwärmung durch Abkühlen gemässigt. Die Reaction war übrigens sehr heftig und von Gasentwicklung begleitet. Um alles zu lösen, wurde am Ende etwas erwärmt, und die klare Lösung nachher der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich ein krystallinisches Pulver abgesetzt, welches von der Mutterlauge befreit, mit Sodalösung digerirt wurde. Dabei blieb ein indifferenter Körper zurück, dessen weiter unten gedacht werden soll. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper war jedoch kein einheitlicher, denn trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte der Schmelzpunkt nicht genügende Schärfe; wahrscheinlich lag ein Gemenge von zwei oder mehreren Dinitrosäuren vor; die Zusammensetzung war nämlich die einer Dinitronaphtoësäure. Aus dem Gemenge konnte nur die folgende Säure rein erhalten werden, und sie war jedenfalls auch das Hauptprodukt.

Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265°.

Auf obige Weise gelang es nur schwer, eine reine Säure zu erzielen. Durch Ueberführung in den Aethyläther und Wiedergewinnung der Säure aus demselben konnte die Säure reiner erhalten werden. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz lag bei 265°; sie krystallisirte aus Alkohol in kleinen, gelblichweissen Nadeln, war leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer löslich dagegen in Aether und Benzol, sie war auch etwas löslich in heissem Wasser und liess sich in gelben Nädelchen sublimiren.

1. 0,1980 Grm. gaben 0,3680 Grm. CO_2 und 0,0480 Grm. H_2O.
2. 0,2798 Grm. gaben bei 14,5° und 758 Mm. 26 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{10}H_5NO_2CO_2H$
C	50,00	—	50,30 %
H	2,67	—	2,29 „
N	—	10,87	10,68 „ .

Digitized by Google

Leichter und reiner wurde diese Dinitro-α-naphtoësäure aus der Mononitrosäure vom Schmelzp. 239° erhalten. Wenn nämlich diese Säure mit rother rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade gelinde erhitzt wurde, so trat bald Lösung ein, und, wenn nicht zu viel Salpetersäure angewandt war, d. h. wenn die Lösung einigermassen concentrirt war, setzte sich bald eine Krystallmasse ab, die nach Absaugen der Mutterlauge mit Ammoniak digerirt wurde, um indifferente Körper zu entfernen. Das Filtrat, mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, gab einen Niederschlag, der aus Alkohol in weissgelben Nadeln vom Schmelzp. 265° krystallisirte. Aus 40 Grm. der Mononitro-α-naphtoësäure wurden in dieser Weise gegen 20 Grm. der Dinitrosäure erhalten. Bei der directen Darstellung aus der α-Naphtoësäure war die Ausbeute dagegen sehr schlecht.

Der Aethyläther konnte sowohl aus dem Silbersalze mit Jodäthyl wie auch durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas erhalten werden und krystallisirte aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 143°.

0,2088 Grm. gaben 0,4102 Grm. CO_2 und 0,0735 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
C	53,59	53,79 %
H	3,90	3,45 „

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2Na+6H_2O$, bildet lange, prismatische, gelbe Nadeln, ist sehr leicht löslich, auch in kaltem Wasser.

0,3432 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 140° 0,0937 Grm. H_2O = 27,30 %; ber. 27,55 %; der Rückstand, 0,2495 Grm., gab 0,0610 Grm. Na_2SO_4 = 7,92 % Na; ber. 8,09 %.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca+3H_2O$, krystallisirt in weichen Nadeln, die in warmem Wasser ziemlich leicht löslich sind, aber bei gewöhnlicher Temperatur gegen 138 Thle. zur Lösung erfordern.

1. 27,5013 Grm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung gaben 0,1975 Grm. bei 95° getrockneten Rückstand.

2. 0,3827 Grm., zwischen Filtrirpapier gepresst und im Exsiccator getrocknet, verloren bei 140° 0,0336 Grm. H_2O = 8,78 %; ber. 8,76 % H_2O.

3. 0,2845 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0680 Grm. $CaSO_4$ = 7,03 % Ca; ber. 7,11 % Ca.

Digitized by Google

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, ist leicht löslich in warmem Wasser und krystallisirt in körnigen Aggregaten von kleinen, gelben Prismen.

1. 0,5432 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren bei 135° 0,0330 Grm. H_2O = 6,07 %; ber.: 6,39 % H_2O.

2. 0,2829 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0998 $BaSO_4$ = 20,74 % Ba; ber. 20,78 % Ba.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf α-Naphtoësäure auch ein indifferenter Körper erhalten, der besonders in der salpetersauren Mutterlauge von der Dinitrosäure enthalten war und durch Wasser daraus gefällt wurde. Eine Analyse des Produktes gab Zahlen, die ziemlich gut für das Dinitronaphtalin passten, und beim Umkrystallisiren aus Alkohol konnte es in zwei Verbindungen zerlegt werden, von denen die eine mit dem Schmelzp. 155°—160° in Alkohol leicht löslich, die andere mit dem Schmelzp. 170° darin schwer löslich war. Diese letztere, die den weitaus überwiegenden Antheil des Produktes ausmachte, war das sogenannte β-Dinitronaphtalin, das, wie schon früher erwähnt ist, leicht aus der Mononitro-α-naptoësäure vom Schmelzp. 215° beim Behandeln mit Salpetersäure erhalten wird. Man kann sich daher den Vorgang bei der directen Nitrirung der α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure ganz einfach so vorstellen, dass im ersten Stadium die beiden Mononitronaphtoësäuren von den Schmelzpunkten 239° und 215° gebildet werden, im zweiten Stadium dagegen aus der ersteren die Dinitrosäure entsteht, die andere aber in das α-Dinitronaphtalin übergeht.

Diazinnaphtoësäure.

Wenn die ammoniakalische Lösung der obigen Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° mit Schwefelwasserstoff übersättigt wurde, trat eine intensiv violette Färbung ein. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt worden war, wurde Wasser zugesetzt, und die Lösung mehrere Tage der Ruhe

Digitized by Google

überlassen, damit der aufgeschlämmte, äusserst fein vertheilte Schwefel zu Boden sinken konnte. Die dekantirte und filtrirte Lösung wurde mit Essigsäure gefällt, wobei sich ein tief blauvioletter Niederschlag langsam absetzte. Dieser Niederschlag war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol nur unbedeutend löslich und schied sich aus Alkohol und Eisessig in violetten, unkrystallinischen Flocken aus. Zudem liess sich die Verbindung weder sublimiren noch schmelzen; in einem Proberöhrchen erhitzt, erlitt sie sogar bei der Rothgluth keine sichtbare Veränderung. Unter solchen Umständen war die Reinigung der Substanz mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Um jedoch womöglich Amidosäuren und unveränderte Dinitrosäure zu entfernen, habe ich die feingepulverte Substanz zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol lange gekocht. Der Rückstand wurde dann von Neuem in Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Es zeigte sich, dass die Verbindung trotz aller Reinigungsversuche etwas Schwefel enthielt, und, obwohl es nicht wahrscheinlich ist, dass Schwefel in das Molekül eingeht, hat es mir doch nicht gelingen wollen, denselben zu entfernen, sei es durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure, sei es durch Kochen der getrockneten Verbindung mit Schwefelkohlenstoff. Nach dem Trocknen nahm die Substanz einen lebhaften braunen Bronceglanz an.

1. 0,2083 Grm. gaben bei 13,2° und 771,4 Mm. 22,2 Ccm. N.
2. 0,1945 Grm. gaben 0,4471 Grm. CO_2 und 0,0709 H_2O.
3. 0,1816 Grm. gaben bei 15,8° und 757,2 Mm. 20 Ccm. N.
4. 0,1691 Grm. gaben bei 11,4° und 762,8 Mm. 19,1 Ccm. N.
5. 0,2125 Grm. gaben 0,4894 Grm. CO_2 und 0,0762 Grm. H_2O.
6. 0,2132 Grm. gaben 0,4958 Grm. CO_2 und 0,0802 Grm. H_2O.
7. 0,1543 Grm. gaben, mit Soda und Kaliumchlorat verbrannt, 0,0597 Grm. $BaSO_4$.
8. 0,1929 Grm. gaben 0.0732 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:

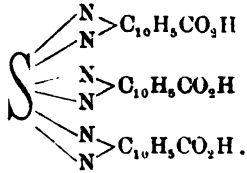
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	—	62,67%	—	—	62,82%	63,42%	—	—
H	—	4,01 „	—	—	3,95 „	4,17 „	—	—
N	12,67%	—	13,03%	13,62%	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	5,31%	5,21%

Digitized by Google

Die Verbindung war sehr schwer verbrennlich und wurde daher mit Bleichromat im Sauerstoffstrome verbrannt; zur Analyse 6 wurde sogar eine Mischung von Kaliumdichromat und Bleichromat genommen. Die zur Analyse 8 angewandte Substanz war mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Die gefundenen Zahlen setzten eine complicirte Zusammensetzung voraus, hauptsächlich wegen der Gegenwart des Schwefels, und eine Formel, die einigermassen den Analysen entspricht, wäre die folgende: $C_{33}H_{14}N_6SO_6$, woraus berechnet werden:

C	63,25 %
H	2,87 „
N	13,41 „
S	5,11 „
O	15,36 „
	100,00 %

Mit Ausschluss des Schwefels dagegen wird die Formel $C_{11}H_6N_2O_2$ erhalten, die auch $CO_2H.C_{10}H_5\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ geschrieben werden kann. Wird aber der Schwefel als ein integrirender Bestandtheil der Substanz angenommen, so ist es wohl am einfachsten, in dem bezüglichen Sulfid der Diazinnaphtoësäure drei Gruppen $CO_2H.C_{10}H_6\begin{matrix}N-\\ |\\ N-\end{matrix}$ durch ein Atom Schwefel zusammengehalten zu denken, etwa in folgender Weise:



Wie dem auch sei, so hat doch durch den Schwefelwasserstoff eine Reduction der beiden Nitrogruppen stattgefunden, und die Leichtigkeit, mit welcher dies geschieht, muss um so mehr auffallen, wenn ich daran erinnere, dass z. B. die Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung ganz und gar

Digitized by Google

nicht verändert wird: es kann daher keine der Nitrogruppen in benachbarter α-Stellung zur Carboxylgruppe stehen, vielmehr deuten die Reductionsverhältnisse darauf, dass die beiden Nitrogruppen selbst benachbarte α-Stellungen einnehmen; es hat sich nämlich oft gezeigt, dass Substituenten in diesen Stellungen gern aufeinander zur Bildung eines fünfgliedrigen Ringes reagiren. Ein gleich unten zu besprechender Reductionsversuch hat diese Vermuthung vollständig bestätigt.

Die Diazinnaphtoësäure, sei sie nun schwefelhaltig oder nicht, löst sich mit blauvioletter Farbe in Alkalien und Alkalicarbonaten, aber es konnten keine krystallisirenden Salze aus diesen Lösungen erhalten werden, denn beim Eindampfen trockneten sie allmählich zu einer Art Lack ein, von demselben Bronceglanz wie die Säure selbst. Andere Metallsalze der Säure bildeten amorphe, blauschwarze Niederschläge. Beim Kochen mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure zeigte die Säure keine sichtbare Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich ein wenig mit indigblauer Farbe, auf Zusatz von Wasser fiel sie aber wieder aus, und die Lösung wurde entfärbt.

Auch andere Reductionsmittel gaben mit der Dinitro-α-naphtoësäure ähnliche Produkte. So habe ich etwas mehr als die berechnete Menge in Kalihydrat gelöstes Zinnchlorür auf eine alkalische Lösung der Dinitrosäure einwirken lassen; schon bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung blaugrün, und die Farbe trat beim Erhitzen intensiver hervor. Nach ein paar Stunden fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde, um das Zinnoxyd zu entfernen, Kohlendioxyd eingeleitet; weil aber dadurch die Flüssigkeit fast schleimige Consistenz annahm, wurde Essigsäure zugesetzt, wonach ein fast schwarzer Niederschlag langsam ausfiel. Nach dem Coliren und Waschen, soweit es die Beschaffenheit gestattete, wurde der Niederschlag in schwachem Ammoniak gelöst, und das Filtrat wieder mit Essigsäure gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde in Leinwand gepresst, bei 110° getrocknet und in ein feines Pulver verwandelt, das wiederholt mit starker Chlorwasserstoffsäure ausgekocht wurde,

Digitized by Google

um anorganische Bestandtheile zu entfernen; der Rückstand wurde schliesslich in Ammoniak gelöst und noch einmal derselben Behandlung unterworfen. Trotz dieser Reinigungsversuche gab das Produkt doch immer etwas Asche beim Verbrennen. Die Verbindung war getrocknet ein schwarzblaues Pulver, unlöslich in Alkohol und Eisessig; sie war auch unschmelzbar und ähnelte übrigens ganz dem mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Reductionsprodukte; nur war die Farbe mehr dunkel. Weil ich kein Mittel zum Reinigen der Substanz hatte, musste ich auf die weitere Untersuchung verzichten und mich mit einigen Analysen begnügen, um den Verlauf bei der Reduction mit Zinnoxydulkalium zu erfahren.

1. 0,1919 Grm. gaben 0,4512 Grm. CO_2 und 0,0712 Grm. H_2O.
2. 0,1816 Grm. gaben bei 15,8° und 757,2 Mm. 20 Ccm. N.

	Gefunden:		Ber. für $CO_2H \cdot C_{10}H_5 \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$:
	1.	2.	
C	64,15	—	66,66 %
H	4,11	—	3,03 „
N	—	13,05	14,14 „

Diese gefundenen Zahlen stimmen zwar nicht auf die berechnete Formel, aber in Betracht des Aschengehaltes und der Schwierigkeit einer Reinigung muss doch eine gewisse Wahrscheinlichkeit der angeführten Formel eingeräumt werden, und der Verlauf des Reductionsprocesses unter Anwendung sowohl von Zinnoxydulkalium wie von Schwefelwasserstoff in der Hauptsache derselbe sein, obwohl im letzteren Falle die Bildung eines schwefelhaltigen Produktes nicht ausgeschlossen zu sein scheint.

Diamidonaphtalin. Die Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° wurde mit Zinn und starker Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei bald eine heftige Reaction eintrat und ein gelbes Pulver abgeschieden wurde, welches unter dem Mikroskope kaum krystallinisch, fast flockig aussah. Es war zinnhaltig und wurde daher in schwacher Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die braune Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat, zur Krystallisation ver-

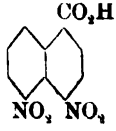
Digitized by Google

dampft, erfüllte sich allmählich mit kleinen, glänzenden Blättern, die gepresst und getrocknet gegen 280° schmolzen.

1. 0,1876 Grm. gaben 0,3598 Grm. CO_2 und 0,0976 Grm. H_2O.
2. 0,1645 Grm. gaben bei 15,6° und 745,3 Mm. 16,6 Ccm. N.
3. 0,1597 Grm. gaben 0,1928 Grm. AgCl.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{10}H_6(NH_2)_2$ 2HCl:
C	52,29	—	—	51,95 %
H	5,75	—	—	5,19 „
N	—	11,76	—	12,12 „
Cl	—	—	29,87	30,73 „

Bei der Reduction war also Kohlendioxyd abgespalten, und das Chlorhydrat eines Diamidonaphtalins gebildet worden. Um nun die Base abzuscheiden, wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt, wodurch ein aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag entstand. Zur Reinigung wurde er in kaltem Alkohol gelöst, und das Filtrat mit Wasser versetzt, wodurch nach kurzer Zeit die Lösung zu einer Masse kleiner Nadeln erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 64°—65°; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist wurde sie in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 65° erhalten. Es war also das zuerst von Aguiar[1]) aus β-Dinitronaphtalin dargestellte Diamidonaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach diesem Forscher bei 66,5° liegen soll. Die Identität wurde auch dadurch bestätigt, dass die Wasserlösung der Base mit Eisenchlorid erst eine dunkelbraune Färbung und nachher einen kastanienbraunen Niederschlag gab. Aus Gründen, die oben (S. 163) hervorgehoben worden sind, muss man das β-Dinitronaphtalin als ein Peridérivat ansehen und also auch der hier in Rede stehenden Dinitro-α-naphtoësäure die Constitution



beilegen.

[1]) Ber. 7, 309.

Digitized by Google

Ein anderer Reductionsversuch wurde so ausgeführt, dass die Dinitrosäure in Eisessig gelöst und zur heissen Lösung etwas rauchende Chlorwasserstoffsäure und dann Zinnfeile gesetzt wurde, wobei eine heftige Reaction eintrat, und die Lösung eine braune Farbe annahm. Nach einigem Kochen wurde Wasser zugesetzt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet; das zur Trockne eingedampfte Filtrat, vom Schwefelzinn nach dem Behandeln mit warmem Wasser von Neuem filtrirt, gab mit Chlorwasserstoffsäure bei genügender Concentration einen aus feinen, grünlichgelben Nadeln bestehenden Niederschlag, dessen Schmelzpunkt über 300° lag. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz entwickelte bei gelinder Wärme Chlorwasserstoff.

0,1600 Grm., getrocknet bei 110° zu constantem Gewicht, gaben bei 16° und 758,4 Mm. 16,2 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $CO_2H.C_{10}H_5(NH_2)_2HCl$:	$C_{10}H_6(NH_2)_2 2HCl$:
N	11,99	11,74	12,12 %

Durch diese Analyse lässt sich also kaum entscheiden, ob hier das Chlorhydrat der Diamidonaphtoësäure oder dasjenige des Diamidonaphtalins vorlag, obwohl das Verhalten der Verbindung mehr für die letzte Annalyse sprach; denn Ammoniak rief in ihrer wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der klebrig und harzähnlich war, aber dennoch nach einiger Zeit von grünen Krystallnadeln durchzogen war. Dieses Harz war sehr schwer löslich in Wasser und Ammoniak, leicht löslich dagegen in Alkohol, nach dessen Verdunsten wieder ein von Nadeln durchsetztes Harz zurückblieb. Um diese Verhältnisse womöglich aufzuklären, unterwarf ich eine grössere Quantität der Dinitrosäure demselben Verfahren, erhielt aber dann eine Krystallmasse von verschiedenem Aussehen; es waren nämlich kleine Tafeln und nicht wie vorher Nadeln. Die Zusammetzung war auch eine andere (C—61,04, H—5,65, N—10,89, Cl—15,24), auf ein Gemenge mehrerer Verbindungen hindeutend. Beim Versetzen mit Ammoniak gab die chlorwasserstoffsaure Lösung jetzt einen nur theilweise in Alkohol löslichen Niederschlag; aus der alkoholischen Lösung setzte sich beim Verdunsten eine grüne, harzähnliche Masse ab, die in Chlorwasserstoff-

Digitized by Google

säure leicht löslich war, und dessen Chlorhydrat in feinen, schwarzgrünen Nadeln krystallisirte.

0,1164 Grm. dieser Nadeln gaben bei 12,4° und 756,8 Mm. 11,5 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_5(NH_2)_2$ 2HCl:
N	11,79	12,12 %

Nach ihrer Analyse und ihrem sonstigen Verhalten muss die Verbindung mit der oben angeführten, bei dem ersten Versuche als einzig löslichem Produkte erhaltenen identisch gewesen sein. Die chlorwasserstoffsaure Mutterlauge von den schwarzgrünen Nadeln gab beim Verdunsten einen Theer, der nicht weiter untersucht werden konnte. Was aber den in Alkohol unlöslichen Theil des Ammonniederschlages betrifft, so wurde er mehrmals mit Alkohol ausgekocht und bildete dann ein russschwarzes Pulver, unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, schwer löslich in Ammoniak, aber mehr löslich in Natronlauge. Aus der braunvioletten Natronlösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure ein sehr voluminöser Niederschlag erhalten, der, getrocknet und pulverisirt, lange mit schwacher Chlorwasserstoffsäure gewaschen wurde. Der Rückstand war ein schwarzes, unschmelzbares Pulver.

1. 0,1644 Grm. dieses Pulvers gaben 0,3954 Grm. CO_2 und 0,0607 Grm. H_2O.

2. 0,1634 Grm. gaben bei 14,6° und 751, 2 Mm. 17,5 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{10}H_5(NH)_2CO_2H$:	$CO_2H.C_{10}H_5\langle^{NH}_{O}$:
C	65,63	—	66,00	65,57 %
H	4,07	—	4,00	3,48 „
N	—	12,62	14,00	6,97 „

Das schwarze Pulver scheint also gemäss diesen Analysen wenigstens seiner Hauptmasse nach eine Diimido-α-naphtoësäure $CO_2HC_{10}H_5\langle^{NH}_{NH}$ gewesen zu sein, wahrscheinlich etwas verunreinigt durch Oximidonaphtoësäure, deren Bildung dem wiederholten Auskochen mit Alkohol und verdünnter Chlorwasserstoffsäure zuzuschreiben ist.

Digitized by Google

Aus dem Obigen geht hervor, dass die Reduction der Dinitronaphtoësäure weniger glatt verläuft, wenn die Säure vorher in Eisessig gelöst ist, als wenn sie in fester Form mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure behandelt wird; im letzten Falle bildet sich hauptsächlich das Chlorhydrat des Diamidonaphtalins, im ersten dagegen sowohl dieses Chlorhydrat wie auch mehrere reducirte Säuren, nämlich in erster Linie Diamido- und als deren Oxydationsprodukte Diimido- und vielleicht Oximidonaphtoësäure. Zuweilen fiel schon am Anfange des Reductionsprocesses ein schwarzes, unkrystallinisches Pulver aus der Eisessiglösung, und die Ausbeute an löslichen Verbindungen war dann ganz gering. Die unkrystallinische, unhandliche Beschaffenheit eines Theils der gebildeten Produkte lud nicht zur weiteren Untersuchung ein. Uebrigens habe ich auch versucht, die Reduction der Dinitrosäure in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat durchzuführen, aber ohne besseren Erfolg. Nach vollendeter Reduction wurde die ammoniakalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei ein geringer Niederschlag von blaugrünen Flocken entstand. Diese waren unschmelzbar, wie die Diazinnaphtoësäure, und wahrscheinlich damit identisch. Die chlorwasserstoffsaure Mutterlauge davon gab beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine Krystallmasse von kleinen Tafeln, in deren Wasserlösung Ammoniak einen Niederschlag von kleinen Nadeln erzeugte; aus schwachem Weingeist krystallisirte diese Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 65°; es war somit das oben erwähnte Diamidonaphtalin (1, 1'). In der mit Ferrosulfat reducirten ammoniakalischen Lösung muss also die Diamido-α-naphtoësäure vorhanden gewesen sein, obwohl schon durch das Erhitzen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade Kohlendioxyd ausgetrieben worden ist. Die Darstellung der freien Diamidosäure scheint also mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden zu sein. Auch die Concentration einer ammoniakalischen Lösung behufs Ausfällung mit Essigsäure würde wahrscheinlich nicht ohne theilweise Oxydation vor sich gehen können.

Digitized by Google

In der salpetersauren Mutterlauge von der Bereitung der Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° waren noch verschiedene Verbindungen vorhanden; es ist mir gelungen, daraus zwei neue Dinitronaphtoësäuren abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde die Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, und der gewaschene Niederschlag mit Sodalösung digerirt. Es blieb dabei ein indifferenter Körper ungelöst, der aus Eisessig in langen, gelben Nadeln krystallisirte, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 212° schmolzen und danach das sogenannte α-Dinitronaphtalin waren. Die Lösung der Natriumsalze wurde zur Krystallisation verdunstet und erfüllte sich beim Erkalten mit kleinen, gelben Krystallschuppen; aus der Mutterlauge schied sich bei fortgesetztem Eindampfen noch etwas von derselben Verbindung aus. Versuchte ich aber das Eindampfen noch weiter zu treiben, so wurde die Lösung immer dunkler und gab beim Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure unter lebhafter Gasentwicklung ein Harz, woraus keine krystallinischen Stoffe zu erhalten waren. Die krystallisirten Natriumsalze wurden thunlichst von Mutterlauge befreit, in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Es zeigte sich bald, dass der Niederschlag aus mehreren Säuren bestand; denn nachdem die alkoholische Lösung des Niederschlages mit Chlorwasserstoffgas gesättigt war, schieden sich daraus theils lange, feine Nadeln, theils harte, rhombische Krystalle. Beim Digeriren des Gemenges mit Ammoniak blieben nun die Nadeln ungelöst zurück, während die harten Krystalle gelöst wurden. Es waren also hier zwei Säuren vorhanden, von denen die eine durch Alkohol und Chlorwasserstoff in ihren Aethyläther übergeführt wurde, die andere dagegen unverändert blieb. Die erstere schmolz bei 215°, die letztere bei 218°.

Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 218°.

Diese Säure, deren alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff nicht verändert wurde, schied sich aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure aus; der Niederschlag wurde in wenig warmem Alkohol gelöst, woraus

Digitized by Google

die Säure in harten, rhombischen Krystallen von tiefgelber Farbe anschoss. Sie schmolz unter Aufblähen bei 218°.

1. 0,1379 Grm. gaben bei 17,8° und 762,4 Mm. 12,6 Ccm. N.
2. 0,1766 Grm. gaben 0,3264 Grm. CO_2 und 0,0484 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_5(OO_2)_2CO_2H$:
C	—	50,39	50,38 %
H	—	3,00	2,29 „
N	10,80	—	10,68 „

Die Säure war sehr leicht löslich in Alkohol und löste sich auch in heissem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirte.

Der Aethyläther, dargestellt durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade, krystallisirte aus Alkohol in langen, harten, gelben Nadeln vom Schmelzp. 129°.

0,1888 Grm. gaben bei 15,4° und 755 Mm. 15,9 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
N	9,83	9,65 %.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca+7H_2O$ wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten und krystallisirte in dünnen, breiten, glänzenden Nadeln von gelber Farbe, sehr leicht löslich in Wasser.

0,1064 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0197 Grm. H_2O = 18,51 %; ber. 18,31 % H_2O; der Rückstand, 0,0867 Grm., gab 0,0210 Grm. $CaSO_4$ = 7,11 % Ca; ber. 7,11 % Ca.

Die Ausbeute an der Säure war sehr gering. Durch Härte und Aussehen der Krystalle erinnert sie sehr an die Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215°, und auch die Unmöglichkeit, den Aethyläther durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu erhalten, ist für beide kennzeichnend. Es lag also die Vermuthung nahe, dass die hier in Rede stehende Dinitro-α-naphtoësäure die Carboxylgruppe und die zuletzt eingeführte Nitrogruppe in zwei benachbarten α-Stellungen enthalte. Wie schon früher bemerkt, entstehen bei der Reduction derartiger Derivate leicht Naphtostyrilverbindungen, das war auch hier der Fall. Die Säure wurde

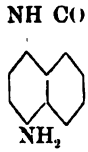
Digitized by Google

mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt; im Anfange war die Einwirkung kaum merkbar, aber nach einigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit langen, hellgelben Nadeln erfüllt, die zinnfrei und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren; der Schmelzpunkt lag zu hoch, um bestimmt werden zu können.

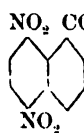
1. 0,0894 Grm gaben 0,1946 Grm. CO_2 und 0,0428 Grm. H_2O
2. 0,0952 Grm. gaben bei 13,2° und 768,2 Mm. 10 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_6NH_2NHCO.HCl$:
C	59,40	—	59,86 %
H	5,25	—	4,08 „
N	—	12,72	12,69 „.

Obwohl das Material ziemlich gering war, scheint doch die angeführte Formel durch die Analyse hinreichend bestätigt, und es lag also das Chlorhydrat eines Amidonaphtostyrils vor. Dem hier erhaltenen Amidonaphtostyril kann wegen seiner Entstehungsweise nur die Formel:



zukommen, und daher muss auch die Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 218° nach der Formel:



zusammengesetzt sein.

Wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde, zeigte sich zwar keine Farbenveränderung, aber es fiel etwas Schwefel aus und daneben auch in geringer Menge ein rother, krystallinischer Körper, der in Alkohol ziemlich schwer löslich war und daraus in kleinen, in Ammoniak unlöslichen Nadeln krystallisirte; er war nach seinem Verhalten wahrscheinlich ein Nitronaphtostyril. Das früher (S. 180) beschriebene, durch

Digitized by Google

Nitrirung des Naphtostyrils dargestellte Nitronaphtostyril muss nach der dortigen Auseinandersetzung dieselbe Constitution wie das aus der Dinitrosäure direct erhaltene haben.

Dinitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzp. 215°.

Der Aethyläther dieser Säure krystallisirte schon beim Erkalten der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung grösstentheils aus und wurde nach dem Digeriren mit Ammoniak aus Alkohol umkrystallisirt. Der so gereinigte Aether wurde mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich alles gelöst hatte, und beim Erkalten erstarrte die Masse dann krystallinisch durch ausgeschiedene Dinitrosäure; nach Zusatz von Wasser wurde der Niederschlag mit Ammoniak digerirt, die gelöste Säure wieder ausgefällt und in Alkohol gelöst, woraus sie in kleinen, farblosen, seideglänzenden, breiten Nadeln oder Blättern vom Schmelzp. 215° krystallisirte.

1. 0,1657 Grm. gaben bei 16° und 776,8 Mm. 15 Ccm. N.
2. 0,1510 Grm. gaben 0,2804 Grm. CO_2 und 0,0394 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2H$:
	1.	2.	
C	—	50,66	50,38 %
H	—	2,85	2,29 „
N	10,93	—	10,68 „.

Die Säure war leicht löslich in Alkohol und Eisessig und auch in warmem Aether, schwer löslich dagegen in Benzol und Ligroïn; in kochendem Wasser war sie etwas löslich und krystallisirte daraus in kleinen, farblosen Schuppen.

Der Aethyläther, erhalten auf die oben angegebene Weise durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, krystallisirte in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 137°. Dieser Aether ist schwerer löslich in Alkohol als die Säure selbst.

Das Calciumsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, krystallisirte in kleinen, zusammengeballten Nadeln, die, weil etwas klebrig, nicht wohl zwischen Löschpapier getrocknet werden konnten.

0,1513 Grm., bei 150° getrocknet, gaben 0,0359 Grm. $CaSO_4$ = 6,98 % Ca; ber. f. $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca$: 7,11 % Ca.

Digitized by Google

Nitroamido-α-naphtoësäure.

Die ammoniakalische Lösung der vorstehenden Dinitro-α-naphtoësäure wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei Rothfärbung eintrat. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt worden war, wurde die Lösung filtrirt und mit Essigsäure versetzt. Der jetzt entstandene flockige Niederschlag, der übrigens sehr gering war, wurde abfiltrirt und zum rothgelben Filtrate etwas Natronlauge gesetzt, um die saure Reaction abzustumpfen; es fiel dann ein aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der in feuchtem Zustande rothgelb, in getrocknetem gelb war. Der Schmelzpunkt lag gegen 110°, die Verbindung fing aber schon an, theilweise zu schmelzen.

0,1765 Grm. gaben bei 17,3° und 758 Mm. 18 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NH_2NO_2CO_2H$:
H	12,01	12,06 %.

Beim Erhitzen der Dinitro-α-naphtoësäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure krystallisirte schon während des Kochens ein aus kleinen, farblosen Nadeln bestehendes Pulver aus, wahrscheinlich das Zinndoppelsalz vom Chlorhydrate der Diamidonaphtoësäure. Es war leicht löslich in Wasser, und das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Eindampfen des Filtrates wurden grosse, farblose Krystallblätter erhalten; aber beim Uebergiessen derselben mit warmem Wasser wurde die Lösung sogleich braunroth, und beim Verdampfen wurden nun ganz kleine Krystalle erhalten, was auf irgend eine Veränderung, vielleicht Oxydation der Verbindung, hindeutet. Um dem vorzubeugen, wurde die Lösung mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei die Farbe etwas heller wurde. Nachdem das Zinn entfernt und die Lösung stark concentrirt worden war, wurde sie von feinen Nadeln erfüllt, die unter Aufblähen bei 250° schmolzen und das Dichlorhydrat der Diamido-α-naphtoësäure darstellten.

0,1280 Grm. gaben bei 13° und 760 Mm. 11 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $CO_2H \cdot C_{10}H_6(NH_2)_2 2HCl$:
N	10,32	10,18 %.

Digitized by Google

Ammoniak rief in der Lösung des obigen Chlorhydrates keinerlei Farbenveränderung oder Niederschlag hervor. Die ammoniakalische Lösung wurde nun mit Essigsäure angesäuert und zur Trockniss verdampft; der Rückstand wurde mit warmem Alkohol ausgezogen, und daraus schieden sich kleine, braune, nadelförmige Krystalle aus, die unschmelzbar zu sein schienen und, weil leicht löslich in Ammoniak, wahrscheinlich die freie Diamidosäure waren.

Was die Constitution der Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° betrifft, so kann nur soviel gesagt werden, dass die zuletzt hinzugetretene Nitrogruppe eine γ-Stellung einnehmen muss, weil von der Mononitro-α-naphtoësäure (1, 4′) nur zwei Dinitrosäuren mit lauter α-Stellungen ableitbar sind, nämlich (1, 1′ 4′) und (1, 4, 4′), welche beide oben beschrieben sind; dagegen reichte das Material nicht hin, um zu entscheiden, ob die beiden Nitrogruppen in demselben oder in verschiedenen Benzolkernen vorkommen.

Trinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 283°.

Um aus der Peri-nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 215° höher nitrirte Naphtoësäuren zu bekommen, wurde die genannte Nitronaphtoësäure portionenweise in eine abgekühlte Mischung von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen. Es löste sich hierbei Alles ohne Erwärmen auf, und nach einigen Stunden hatten sich grosse Krystalle abgesetzt, die von der Mutterlauge getrennt wurden. Diese waren, wie gleich gezeigt werden soll, ein Trinitronaphtalin, wogegen in der Mutterlauge von diesen Krystallen eine höhere Nitrosäure enthalten war. Zur Abscheidung derselben wurde die Mutterlauge mit viel Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag gewaschen und nachher mit Ammoniak digerirt, worin sich ein Theil mit braunrother Farbe löste. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, wobei ein harziger Niederschlag ausfiel, der in warmem Alkohol leicht löslich war; aus der gesättigten Lösung krystallisirten bald beim Erkalten grosse, breite, meistens keilförmig zugespitzte

Digitized by Google

Nadeln von brauner Farbe, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 283° schmolzen.

1. 0,1493 Grm. gaben bei 13° und 764,2 Mm. 17,2 Ccm. N.
2. 0,1137 Grm. gaben 0,1788 Grm. CO_2 und 0,0237 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$:
	1.	2.	
C	—	42,92	42,99 %
H	—	2,28	1,63 „
N	13,88	—	13,68 „

Diese Trinitronaphtoësäure hatte einen intensiv bitteren Geschmack, so dass schon die leiseste Spur davon einen lange andauernden Ekel hervorrief, was insofern eigenthümlich ist, als unter den von mir untersuchten Derivaten der α-Naphtoësäure nur die Dichlornitronaphtoësäure ein derartiges Verhalten zeigt; vielleicht deutet dies auf eine ähnliche Constitution der beiden Derivate hin.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalze durch Erhitzen mit Jodäthyl erhalten, krystallisirte aus Alkohol in kleinen, braunen Prismen vom Schmelzp. 131°.

0,1783 Grm. gaben bei 19,4° und 766 Mm. 19,4 Ccm. N.

Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$:
N 12,86	12,58 %.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2)_2Ca + 5H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat erhalten, war leicht löslich in warmem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in braunen Blättern oder Nadeln, die beim Trocknen fast farblos wurden.

0,2843 Grm., zwischen Löschpapier getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 150°—160° 0,0341 Grm. $H_2O = 11,99\,\%$; ber. 12,12 % H_2O; der Rückstand, 0,2502 Grm., gab 0,0489 Grm. $CaSO_4 = 5,75\,\%$ Ca; ber. 6,13 % Ca.

Trinitronaphtalin. Die oben genannten bei der Nitrirung der Nitronaphtoësäure erhaltenen grossen Krystalle waren unlöslich in Ammoniak und wurden aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung in gelblichen Prismen vom Schmelzp. 212°—213° anschoss. Sie war sehr schwer löslich, auch in heissem Alkohol.

0,2580 Grm. gaben bei 14,2° und 771,7 Mm. 34,2 Ccm. N.

Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_3$:
N 16,15	15,96 %.

Digitized by Google

Gemäss dieser Analyse und wegen seiner völligen Indifferenz gegen Alkalien war der Körper also ein Trinitronaphtalin und zwar das sogenannte β-Trinitronaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach Beilstein und Kuhlberg[1]) bei 213°, nach Aguiar[2]) bei 218° liegt. Die Angabe der Ersteren scheint durch meinen Versuch somit bestätigt zu werden.

Die Ausbeute an Trinitronaphtoësäure war bei der genannten Darstellungsweise, sowie bei etwas abgeänderten Versuchen sehr gering, wogegen das Hauptprodukt immer aus Trinitronaphtalin bestand, was natürlich von der gegenseitigen Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe in der Mononitronaphtoësäure abhängt; denn, wie ich früher (S. 162) gezeigt habe, geht dieselbe Nitro-α-naphtoësäure schon beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 in das sogenannte β-Dinitronaphtalin über, weshalb es schwer fällt, aus der betreffenden Mononitro-α-naphtoësäure höhere Nitroderivate darzustellen. Es ist mir z. B. noch nicht gelungen, eine Dinitro-α-naphtoësäure daraus zu bekommen.

Trinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 236°.

Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 265° wurde auf dem Wasserbade mit einem Gemisch von rother rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis sich alles gelöst hatte; am folgenden Tage wurde viel Wasser zugesetzt, wobei ein Niederschlag entstand, der, von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Alkohol gekocht wurde. Es zeigte sich dann, dass ein Theil des Produktes in Alkohol leicht löslich, ein anderer darin schwer löslich war. Der leicht lösliche Theil enthielt eine Säure, die nach vergeblichen Versuchen, sie durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist zu reinigen, in starkem Alkohol gelöst wurde und daraus bei langsamer Krystallisation in harten, blassgelben Nadeln vom Schmelzp. 236° anschoss.

0,1283 Grm. gaben bei 12,2° und 774,2 Mm. 14,6 Ccm. N.

Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$:
N 13,93	13,68 %

[1]) Ann. Chem. **169**, 96.

[2]) Ber. **5**, 375.

Digitized by Google

Der Aethyläther, dargestellt aus dem Silbersalze der Säure und Jodäthyl, krystallisirte aus Alkohol in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 191°. Der Aether war schwerer löslich in Alkohol, als die Säure selbst.

0.1881 Grm. gaben 0,2380 Grm. CO_2 und 0,0449 H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_2CO_2C_2H_5$:
C	46,99	46,57 %
H	3,54	2,65 „ .

Trinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 293°.

Neben der vorigen in Alkohol leicht löslichen Trinitronaphtoësäure bildete sich auch, je nach den Umständen, mehr oder weniger von einer in Alkohol schwer löslichen Säure, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, harten, blassgelben, kubischen Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 293°, obwohl die Krystalle schon früher zu erweichen anfingen.

0,1766 Grm. gaben bei 14,4° und 758,5 Mm. 20,4 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2H$:
N	13,76	13,68 %.

Der Aethyläther, erhalten durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 150°.

0,2379 Grm. gaben 0,4047 Grm. CO_2 und 0,0699 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_4(NO_2)_3CO_2C_2H_5$:
C	46,40	46,57 %
H	3,23	2,65 „ .

Nitroderivate des α-Naphtamides.

Zu den bisherigen Versuchen, die α-Naphtoësäure zu nitriren, sind drei Methoden angewandt worden, nämlich: Behandeln trockner Naphtoësäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42; Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf eine eisessigsaure Lösung der Naphtoësäure oder schliesslich, wie es Graeff[1]) ausgeführt hat, Lösung des α-

[1]) Ber. 16, 2252.

Digitized by Google

Naphtonitrils in rauchender Salpetersäure und nachherige Verseifung des Nitroproduktes. Durch diese Methoden sind nun eigentlich blos zwei isomere Nitro-α-naphtoësäuren erhalten worden, welche im Vorigen beschrieben sind; ausserdem scheint aber Graeff aus einem Mononitronaphtonitril vom Schmelzp. 152°—153° noch eine andere isomere Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 255° erhalten zu haben, wenn auch in so geringer Menge, dass sie kaum untersucht werden konnte. Diese Säure habe ich bei meinen Versuchen nie in fassbarer Quantität erhalten können. Um womöglich zu dieser oder anderen Isomeren zu gelangen, habe ich schliesslich das α-Naphtamid nitrirt und zu diesem Zwecke das Amid in überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 gelöst. Nach erfolgter Lösung wurde mit etwas rother Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt; beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, die nach dem Auspressen mit Ammoniak digerirt wurde, um etwa gebildete Säure zu entfernen. Die von den Krystallen abgesogene Mutterlauge gab beim Versetzen mit Wasser einen flockigen, etwas klebrigen Niederschlag, der gleichfalls mit Ammoniak digerirt wurde. Die ammoniakalische Lösung lieferte mit Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag, der aus alkoholischer Lösung in feinen Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 239° lag. Es war also die schon bekannte Säure von der Constitution: (1, 4'); durch eine Stickstoffbestimmung wurde noch bestätigt, dass eine Mononitronaphtoësäure vorlag.

Der in Ammoniak unlösliche Theil des Nitroproduktes wurde zuerst mit wenig Alkohol erwärmt, wobei hauptsächlich unverändertes Naphtamid aufgenommen wurde; das ungelöst Gebliebene wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt und in heissem Eisessig gelöst, aus welchem beim Erkalten farblose Nadeln anschossen. Der Schmelzpunkt dieser lag bei 280°.

0,2347 Grm. gaben bei 19,3° und 761,4 Mm. 26,3 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CONH_2$:
N	13,17	12,96 % .

Digitized by Google

Es war also ein Nitronaphtamid gebildet worden. Auch in kochendem Alkohol war es sehr schwer löslich und krystallisirte daraus in feinen Nadeln; in Eisessig war es leichter löslich, besonders beim Erwärmen. Um die entsprechende Carbonsäure zu erhalten, wurde das Nitronaphtamid mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 bis 3 Stunden auf 150°—170° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit gelben Nadeln erfüllt, die in Ammoniak unlöslich waren und nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 260°—261° schmolzen. Die Verbindung sublimirte leicht in gelben Nädelchen und war daher identisch mit dem früher (S. 174) erwähnten aus der Nitronaphtoësäure (1, 1′) und Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Dichlornaphtostyril.

Beim Nitriren des α-Naphtamides in der angeführten Weise ist daher theils die Mononitro-α-naphtoësäure (1, 4′), theils und, wie es scheint, in überwiegender Menge das Amid der Nitro-α-naphtoësäure (1, 1′) gebildet worden. Es muss natürlich angenommen werden, dass auch das der ersten Säure entsprechende Nitronaphtamid im ersten Stadium der Reaction entstanden ist; es ist daher bemerkensmerth, dass dieses Amid durch die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure leichter, als das isomere Amid in die Carbonsäure übergeführt wird. Weder eine neue Nitrosäure, noch das Amid einer solchen habe ich bei meinen Versuchen erhalten können.

Beim Erhitzen des obigen Nitro-α-naphtamids mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure entstand ein dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag, der zinnfrei und unlöslich in Wasser war. Er wurde daher in warmem Eisessig gelöst, und die daraus abgeschiedene Krystallmasse durch Kochen mit wenig Alkohol gereinigt. Die so erhaltene Verbindung bestand aus kleinen, grünen oder gelbgrünen Nadeln, die gegen 265° schmolzen und leicht sublimirbar waren. Beim Erhitzen verbreitete die Verbindung einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

1. 0,1808 Grm. gaben bei 17,4° und 760,4 Mm. 10,7 Ccm. N.
2. 0,2066 Grm. gaben 0,4842 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O.
3. 0,1988 Grm. gaben 0,1325 Grm. AgCl.

Digitized by Google

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{10}H_6ClNHCO$:
C	—	63,94	—	64,86 %
H	—	3,48	—	2,94 „
N	6,99	—	—	6,88 „
Cl	—	—	16,49	17,44 „

Nach den Analysen war die Substanz zwar nicht ganz rein, aber die berechnete Formel wird doch dadurch hinreichend begründet; es war somit ein Monochlornaphtostyril erhalten worden, dessen Bildungsweise durch folgendes Schema versinnlicht wird:

$$C_{10}H_6NO_2CONH_2 + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5ClNHCO + NH_3 + 2H_2O.$$

Diese Reaction ist, wie ersichtlich, derjenigen völlig analog, die bei der Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure eintritt, nämlich:

$$C_{10}H_6NO_2CO_2H + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5ClNHCO + 3H_2O,$$

wie früher gezeigt wurde.

Oxy-α-naphtoësäure vom Schmelzp. 169°.

Die Peri-amido-α-naphtoësäure (1, 1') wurde mit 1 Mol. Salpetersäure und Wasser zu einem Brei angerührt, in welchen Stickstofftrioxyd unter Kühlung eingeleitet wurde. Die Masse ging dabei theilweise in Lösung, uud bei Zusatz von mehr Wasser und gelindem Erwärmen löste sich fast Alles; die, wenn nöthig, filtrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Stickstoffentwicklung kleine Nadeln ausfielen. Dasselbe Resultat wurde noch leichter in folgender Weise erhalten: die Amidosäure wurde in schwacher Alkalilauge gelöst, etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit zugesetzt, und die mit Eis gekühlte Lösung in gleichfalls gekühlte überschüssige verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Es wurde so eine klare, rothbraune Lösung erhalten, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade kleine Nadeln absetzte. Diese Nadeln waren das innere Anhydrid oder das Lacton der Oxysäure; um die Säure selbst daraus zu bekommen, wurde es mit schwacher Alkalilauge gekocht, und die erzielte Lösung der Oxysäure mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der Niederschlag, aus feinen, glänzenden Nädelchen bestehend,

Digitized by Google

wurde in Aether gelöst, und beim Verdunsten des Aethers setzten sich warzenförmige Aggregate von kleinen Nadeln ab, die etwas grünlichgelb gefärbt waren und bei 169° schmolzen. Die gelbgrüne Farbe trat nach dem Trocknen noch schärfer hervor.

0,1797 Grm. gaben 0,4622 Grm. CO_2 und 0,0752 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_6OHCO_2H$:
C	70,17	70,21 %
H	4,61	4,25 „

Die Säure war leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in warmem Wasser. Die Leichtigkeit, mit der das Diazoderivat der Säure in das Lacton übergeht, liess zwar erwarten, dass beim Erhitzen der Säure selbst oder ihrer alkoholischen Lösung das Anhydrid entstehen würde; dies war jedoch nicht der Fall war, insofern die geschmolzene und wieder erstarrte Säure gegen 130° schmolz; der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt dagegen bei 108°.

Das Calciumsalz $(C_{10}H_6OH.CO_2)_2Ca+3^1/_2H_2O$ wurde leicht erhalten beim Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat. Beim Verdampfen der Lösung schied sich eine Verbindung aus, die in warmem Wasser nicht mehr löslich war, während in der Mutterlauge ein leicht lösliches Salz zurückblieb, das in zu Tafeln vereinigten Nadeln krystallisirte und deren Zusammetzung der obigen Formel entsprach.

0,2424 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 160° 0,0324 Grm. H_2O = 13,36 %; ber. 13,20 % H_2O; der Rückstand, 0,2100 Grm., gab 0,0678 Grm. $CaSO_4$ = 9,47 % Ca; ber. 9,66 % Ca.

Die neutrale Lösung des Calciumsalzes gab mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Uebrigens scheint das Calciumsalz durch Kochen einer Zersetzung zu unterliegen, indem das Salz: $C_{10}H_6OCO_2Ca$ dabei gebildet wird.

Naphtolacton.

Das in der angegebenen Weise erhaltene Anhydrid der Oxysäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak digerirt, um etwa vorhandene Säure zu entfernen, und der

Digitized by Google

Rückstand in schwachem Weingeist gelöst, woraus die Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 108° krystallisirte.

1. 0,1781 Grm. gaben 0,5070 Grm. CO_2 und 0,0673 Grm. H_2O.
2. 0,1592 Grm. gaben 0,4543 Grm. CO_2 und 0,0570 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_6OCO$:
	1.	2.	
C	77,76	77,82	77,64 %
H	4,21	3,95	3,53 „

Das Lacton war bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Alkalien. Aus einer heissen concentrirten Lösung in starkem Weingeist krystallisirte es beim Erkalten in zolllangen Nadeln, war auch leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether und setzte sich aus dem letzteren in dicken, harten Tafeln ab; es sublimirte beim Erhitzen in feinen, farblosen Nadeln, die ebenfalls bei 108° schmolzen, und roch beim Erwärmen deutlich nach Naphtol.

Wegen ihrer Bildungsweise muss die hier besprochene Oxynaphtoësäure folgende Constitution haben:

Monochlornaphtolacton.

In die mit etwas Jod versetzte Schwefelkohlenstofflösung des Lactons wurde Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet, und das Lösungsmittel nachher verdunstet; der Rückstand wurde sodann in Eisessig gelöst, woraus die Verbindung in gelblichweissen Nadeln krystallisirte, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 184°—185° schmolzen.

0,1863 Grm. gaben 0,1299 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5ClOCO$:
Cl	17,25	17,35 %.

Chloroxy-α-naphtoësäure.

Das Chlornaphtolacton wurde mit verdünnter Natronlauge erhitzt, und die entstandene Lösung des chloroxynaphtoësauren Natriums mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt,

Digitized by Google

wobei ein aus gelben, feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver ausgeschieden wurde, welcher nach Waschen mit kaltem Wasser unter Aufblähen bei 190°—191° schmolz.

0,1818 Grm., getrocknet im Exsiccator, gaben 0,3941 Grm. CO_2 und 0,0610 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5ClOH.CO_2H$:
C	59,13	59,32 %
H	3,68	3,14 „.

Das Calciumsalz, $C_{10}H_5OCO_2Ca$, wurde als graugrüner Niederschlag beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium erhalten.

0,1917 Grm., bei 160° getrocknet, gaben 0,0940 Grm. $CaSO_4$ = 14,44 % Ca; ber. 15,35 % Ca.

Nach der Analyse zu schliessen, hat die untersuchte Verbindung auch etwas saures Salz $(C_{10}H_5Cl.OH.CO_2)_2Ca$ enthalten. Wenn die Mutterlauge vom neutralen Calciumsalze erwärmt wurde, schied sich noch mehr des graugrünen Niederschlages ab, was auf eine durch das Erhitzen verursachte Zersetzung der ursprünglichen Verbindung hindeutet

Monobromnaphtolacton.

Das Lacton wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, und zur Lösung etwas Jod und überschüssiges Brom gesetzt; sodann wurde es zur Verjagung des Lösungsmittels auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, der Rückstand mit Alkohol gekocht und schliesslich in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten wurde die Lösung mit feinen, weissen Nadeln erfüllt, die nach dem Umkrystallisiren bei 192° schmolzen.

0,1775 Grm. gaben 0,1364 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5BrOCO$:
Br	32,67	32,13 %.

Mononitronaphtolacton.

Das Lacton wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 übergossen, und etwas rothe, rauchende Säure zugesetzt, wobei allmählich Erwärmung und Lösung eintrat; die Reaction wurde durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade

Digitized by Google

vollendet. Nach kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem Brei von feinen Nadeln, die nach Auskochen mit Alkohol in siedendem Eisessig gelöst wurden, woraus die Verbindung in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 242° krystallisirte. In Alkohol war sie sehr schwer löslich.

1. 0,1672 Grm, gaben 0,3852 Grm. CO_2 und 0,0424 Grm. H_2O.
2. 0,1924 Grm. gaben bei 17,2° und 738,5 Mm. 11,5 Ccm. N.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_5NO_2OCO$:
C	62,85	—	61,89 %
H	2,81	—	2,32 „
N	—	6,86	6,51 „.

Wie aus den Analysen ersichtlich, war die Substanz nicht ganz rein, obwohl der Schmelzpunkt auch nach verschiedenen Bereitungen constant war.

Nitrooxy-α-naphtoësäure.

Das Nitrolacton löste sich leicht, besonders beim Erwärmen, in Natronlauge, und aus dieser Lösung fiel bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Bei verdünnten Lösungen schied sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit aus, bestand aber dann aus deutlichen, rhombischen Tafeln. Die Säure zeigte denselben Schmelzpunkt wie das Lacton, nämlich 242°, was auf eine Wasserabspaltung durch die Hitze schliessen lässt.

0,1867 Grm. gaben bei 14° und 755,2 Mm. 10 Ccm. N.

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_5NO_2OHCO_2H$:
N	6,26	6,01 %.

Das Calciumsalz, $C_{10}H_5NO_2OCO_2Ca + 5^1/_2H_2O$, erhalten wie das entsprechende Chloroxynaphtoat, bildete einen aus feinen, gelbrothen Nadeln bestehenden Niederschlag, der auch in heissem Wasser sehr schwer löslich war.

0,4322 Grm., getrocknet zwischen Löschpapier, verloren bei 150° 0,1172 Grm. H_2O = 27,11 %; ber. 26,75 % H_2O; der Rückstand, 0,3150 Grm., gab 0,1474 Grm. $CaSO_4$ = 13,77 % Ca; ber. 14,76 % Ca.

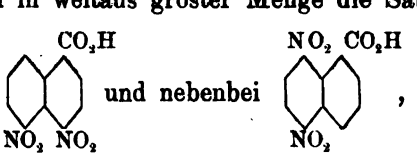
Der Calciumgehalt war hier wie bei der Chloroxysäure etwas zu gering, wahrscheinlich durch die Gegenwart des sauren Salzes $(C_{10}H_5NO_2OHCO_2)_2Ca$ verursacht.

Digitized by Google

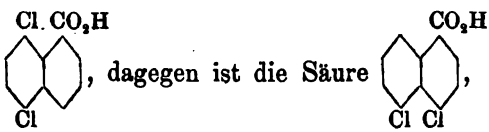
In der Hoffnung, dieses saure Salz zu bekommen, habe ich die Säure selbst mit Wasser und Calciumcarbonat erhitzt, ohne jedoch dasselbe in hinreichender Menge zu erhalten.

Schlussbemerkungen.

Aus den obigen Versuchen geht hervor, dass in der α-Naphtoësäure die in dem anderen Benzolring, mit Bezug auf die Carboxylgruppe, befindlichen α-Stellen, also 1′ und 4′, am meisten substitutionsfähig sind; es hat sich nämlich herausgestellt, dass beim Nitriren nur diese Stellen besetzt werden und zwar, wie es scheint, in gleichem Maasse. Auch beim Chloriren werden nur ähnliche Monoderivate (1, 1′) und (1, 4′) erhalten, und es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, andere Monoderivate zu bekommen. Von den Dinitroderivaten sind bis jetzt nur solche bekannt, die von der Mononitrosäure (1, 4′) deriviren, und zwar bildet sich am leichtesten und in weitaus gröster Menge die Säure:



also Verbindungen, die nur in α-Stellungen substituirt sind. Ausserdem bildet sich auch beim Nitriren der Mononitrosäure (1, 4′) noch eine andere Dinitro-α-naphtoësäure, die ihre zweite Nitrogruppe in irgend einer β-Stellung enthalten muss. Von den Dichlorderivaten ist augenblicklich nur eins bekannt, nämlich:



welche dem am leichtesten zu erhaltenden Dinitroderivat entsprechen würde, noch nicht dargestellt worden.

Von den drei bekannten Trinitro-α-naphtoësäuren derivirt die eine von der Perinitrosäure (1, 1′) und die zwei übrigen von der Dinitrosäure (CO_2H, NO_2, NO_2: 1, 4, 4′).

Digitized by Google

Wie vorauszusehen ist, beeinflusst die Stellung der eingetretenen Gruppe die Eigenschaften der Verbindung, was besonders bei einigen Nitroderivaten augenfällig ist. In der Perinitro-α-naphtoësäure ist durch die hinzugetretene Nitrogruppe die Bindung der Carboxylgruppe sehr gelockert worden, indem starke Salpetersäure dieselbe schon ziemlich leicht austreibt. Gegen Chlor- und Bromwasserstoffsäure zeigt diese Nitrosäure ein eigenthümliches Verhalten, weil die genannten Säuren für sich allein sowohl halogensubstituirend wie auch reducirend einwirken; die Perinitrosäure verhält sich in dieser Beziehung daher wie das Chinon. Die isomere Nitrosäure (1, 4′) ist ganz indifferent gegen die beiden Wasserstoffsäuren. Aus der Perinitro-α-naphtoësäure lassen sich die Alkyläther nicht durch den Alkohol und Chlorwasserstoffgas darstellen, was dagegen für die Aether der isomeren Säure leicht gelingt. Die Periamido-α-naphtoësäure geht ungemein leicht, sogar leichter als die meisten Orthoamidocarbonsäuren, in ihr inneres Anhydrid, das Naphtostyril, über. Die Säure lässt sich leicht diazotiren und kann dadurch in die Perioxy-α-naphtoësäure übergeführt werden.

Die Nitrosäure (1, 4′) hält die Carboxylgruppe sehr fest gebunden, und aus ihr lassen sich mehrere Dinitrosäuren gewinnen, von denen eine mit der Zusammensetzung:

$$(CO_2H,\ NO_2,\ NO_2:\ 1,\ 4,\ 4'),$$

in Folge der Peristellung der beiden Nitrogruppen, beim Reduciren verschiedene, theilweise sehr eigenthümliche Verbindungen giebt. Die Diamidosäure selbst ist sehr unbeständig und verliert schon bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Kohlendioxyd und geht in das entsprechende Diamidonaphtalin (1, 1′) über. Die Amidosäure (1, 4′) kann zwar diazotirt werden, ich habe aber noch nicht die entsprechende Oxy-α-naphtoësäure daraus erhalten können, vielmehr haben sich immer bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen intermediäre stickstoffhaltige Produkte gebildet, deren Natur und Zusammensetzung nicht hinreichend aufgeklärt sind, und welche daher in der obigen Darlegung keinen Platz gefunden haben.

Digitized by Google

Während Chlor in einer Eisessiglösung der Periamido-α-naphtoësäure chlorirte Naphtostyrile, besonders das Dichlornaphtostyril, erzeugt, greift das Chlor in die Amidosäure (1, 4') unter denselben Verhältnissen ganz anders ein, indem die Amidogruppe eliminirt wird, und als Hauptprodukt das Dichlorderivat einer Naphtochinoncarbonsäure entsteht.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juli 1888.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Orthoacettoluid bei hoher Temperatur;

von

P. W. Abenius und O. Widman.

In der Absicht, eine neue Methode für die Darstellung des o-Amidobenzylalkohols aufzufinden, haben wir die Einwirkung des Broms auf das o-Toluidin (resp. o-Acettoluid) in der Hitze untersucht. Da kochendes Toluol bekanntlich von Chlor oder Brom in der Weise leicht angegriffen wird, dass das Halogen in die Seitenkette eintritt, so konnte man erwarten, dass sich o-Toluidin in gleicher Weise bromiren lassen werde, unter Bildung von o-Amidobenzylbromid, welches nachher sehr leicht in o-Amidobenzylalkohol übergeführt werden könnte.

Es zeigte sich indessen schon bei dem ersten Versuch, dass sich das o-Toluidin selbst zu einer directen Bromirung nicht eignet. Der gebildete Bromwasserstoff verbindet sich nämlich mit dem Toluidin zu einem Hydrobromat, welches erstarrt. Nachdem die Masse bald fest geworden ist, findet kaum eine Einwirkung statt, oder wird in jedem Falle innerhalb der Reactionsmasse sehr ungleich vertheilt. Deshalb

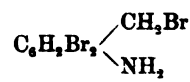
Digitized by Google

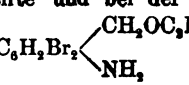
wandten wir in allen folgenden Versuchen die Acetylverbindung an, welche bei höherer Temperatur schmilzt und ein Produkt ergiebt, welches während der ganzen Reaction geschmolzen bleibt. Ausserdem wurde immer mehr als ein Molekül Brom zugesetzt. Es ergab sich nämlich schon bei den ersten Versuchen, dass, wenn auch nur ein Molekül Brom angewandt wurde, ein Theil des Produktes höher — bis zum Tribromderivat — bromirt worden war, und dass übrigens die niedrigeren Bromverbindungen ihrer niedrigeren Schmelzpunkte wegen äusserst schwierig zu isoliren und zu reinigen waren, was hinsichtlich der Tribromderivate mit keinen besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Die höhere Bromirung konnte übrigens nicht verhindern, unsere Zwecke zu erreichen, wenn auch die Methode dadurch etwas umständlicher werden musste. Man konnte nämlich durch Kochen mit Sodalauge das Brom der Seitenkette gegen Hydroxyl austauschen und darauf durch Reduction die in den Benzolkern eingetretenen Bromatome eliminiren. Bei den Versuchen sind also drei Moleküle Brom angewandt worden. Irgend ein Tetrabromderivat wird niemals gebildet.

Während des Ganges der Untersuchung hat es sich indessen erwiesen, dass das angestrebte Ziel nicht auf diese Weise zu erreichen ist. Die Reaction verläuft in der That in ganz anderer Weise.[1])

---

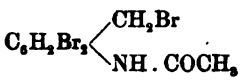
[1]) Hierbei will ich bemerken, dass ich bei einigen vorläufigen Versuchen, welche vor unserer gemeinschaftlichen Arbeit begonnen wurden, einen schön krystallisirten Körper bei der Bromirung des Acettoluids erhielt, welcher unzweifelhaft nach der Formel



zusammengesetzt war. Diese Verbindung ging beim blossen Erwärmen mit Alkohol unter Freiwerden von Bromwasserstoff in einen neuen Körper über, welcher bei 196° schmolz, in schönen, stark glänzenden, platten Nadeln krystallisirte und bei der Analyse sich als Dibromamidobenzyläthyläther:  erwies. Es zeigte sich indessen später, dass das angewandte o-Toluidin nicht rein, sondern

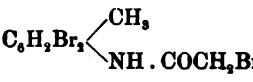
Digitized by Google

Wenn man Brom auf o-Acettoluid bei 160° einwirken lässt, so wird freilich ein Körper gebildet, welcher bei der Analyse eine Zusammensetzung zeigt, welche der Formel:



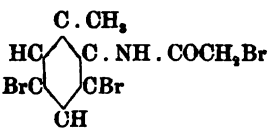
entspricht und auch in Uebereinstimmung hiermit ein beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge leicht zu eliminirendes Bromatom enthält.

Das Brom ist aber nicht in das Methyl, sondern in die Acetylgruppe eingetreten. Der bei der Reaction gebildete Körper ist deshalb in der That ein Bromacetdibrom-o-toluid:



Die Untersuchung hat somit nicht dahin geführt, den o-Amidobenzylalkohol darzustellen, sie hat aber, wie wir im folgenden Aufsatze zeigen werden, zu anderen Ergebnissen geführt, welche wohl ein gewisses Interesse beanspruchen können.

Bromacetdibrom-o-toluid:



o-Acettoluid wurde in Portionen von 10 Grm. auf 160° erwärmt und tropfenweise unter Schütteln mit 3 Mol. (32 Grm.) Brom versetzt. Während des Verlaufes der Reaction entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Nachdem alles

---

durch p-Toluidin stark verunreinigt war. Man hat deshalb Grund anzunehmen, dass die erhaltenen Derivate der Parareihe angehören. Jedoch haben wir sie bei der Wiederholung der Versuche mit reinem p-Toluidin nicht wieder erhalten können. Es scheint daher, als verhielte sich eine Mischung von o- und p-Toluidin in anderer Weise als jedes der reinen Toluidine für sich. O. Widman.

Digitized by Google

Brom zugesetzt worden ist, und das Produkt erkaltet ist, besteht die Masse aus einem harten, spröden, schwarzen Harz. Bei der Behandlung mit Chloroform wird leicht, besonders nach der Concentration, ein Brei von prismatischen, mit einem Oel gemischten Nadeln abgeschieden. Am besten wird der feste Körper durch Umkrystallisationen aus Eisessig gereinigt. Die Mutterlaugen besitzen einen äusserst scharfen, zu Thränen reizenden Geruch (Bromessigsäure?). Der ganz reine Körper schmilzt bei 207° und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Er ist in kochendem Eisessig und in Chloroform ziemlich leicht löslich, löst sich aber schwer selbst in kochendem Alkohol, in Benzol etwas leichter als in Alkohol.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	27,98	27,97 %
H_8	8	2,07	2,44 „
Br_2	240	62,17	62,32 „
N	14	3,63	—
O	16	4,15	—
	386	100,00	

Dass die Verbindung in der That die oben angegebene Zusammensetzung besitzt, geht aus den Reactionen hervor, welche im Folgenden näher beschrieben sind. Ausserdem haben wir, um die Constitution ganz unzweifelhaft zu machen, die Verbindung synthetisch durch Behandeln des Dibromo-toluidins (siehe unten) mit Monobromacetylchlorid nach folgender Reaction:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + CH_2Br.COCl = C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\NH.COCH_2Br\end{cases} + HCl$$

dargestellt.

Werden diese zwei Körper mit einander vermischt, so tritt bald eine lebhafte Reaction unter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmilzt das Produkt constant bei 207° und erscheint in feinen, weissen Nadeln, welche den bei der Bromirung des o-Acettoluids erhaltenen ganz ähnlich sind.

Digitized by Google

Behandlung des Bromacetdibrom-o-toluids mit alkoholischer Kalilauge.

Wenn das Bromacetdibrom-o-toluid eine Stunde lang mit einer genau abgewogenen Menge alkoholischer Kalilauge (1 Mol. KOH auf 1 Mol. $C_9H_8Br_3NO$) behandelt wird, so krystallisirt schon während des Kochens ein schwer löslicher Körper aus, welcher durch Austritt von einem Molekül HBr entstanden und somit nach der Formel: $C_9H_7Br_2NO$ zusammengesetzt ist, über dessen Constitution und Eigenschaften aber wir erst in der folgenden Abhandlung berichten werden.

Wird dagegen derselbe Körper schon von Anfang an mit einem beträchtlichen Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich zwar Krystalle ab, in diesem Falle aber nur von Bromkalium. Nach beendeter Einwirkung wurde der Alkohol grösstentheils verdampft, Wasser zugegossen, und die so erhaltene, milchige Flüssigkeit der Destillation in einem kräftigen Dampfstrom unterworfen. Hierbei ging ein milchiges Destillat über, das bald weisse, bei 46°—47° schmelzende Krystallnadeln absetzte.

Ganz denselben Körper erhält man auch, wenn man mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge das Harz kocht, welches in den Mutterlaugen von dem Bromacetdibromtoluid zurück bleibt, und das Produkt der Destillation im Dampfstrom unterwirft.

Dieselbe Verbindung haben wir noch auf eine dritte Weise bekommen, wie unten näher angegeben werden wird.

Die procentische Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_2Br_2 . CH_3 . NH_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	60,38	60,14 %.

Der Körper ist ersichtlich nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_2 . CH_3 . NH . COCH_2Br + KOH = C_7H_5Br_2 . NH_2 + KO . C_2H_2BrO,$$

gebildet und stellt ein Dibrom-o-toluidin dar. Die Verbindung ist eine Base. Sie löst sich ziemlich leicht in

Digitized by Google

Salzsäure, und die Lösung giebt beim Zusatze von Platinchloridlösung ein in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Dibromtoluidinchloroplatinat,

$$[C_7H_5Br_2NH_3Cl]_2PtCl_4.$$

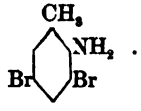
	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Pt	20,66	20,59	20,45	20,64 %

Die Substanz war in der Analyse 1 aus reinem Bromacetyldibromtoluid, in 2 aus dem Harz dargestellt worden.

Dieses Dibrom-o-toluidin ist ohne Zweifel mit demjenigen identisch, welches Wroblevsky[1]) und Nevile und Winther[2]) durch Einleiten von Bromdämpfen in o-Toluidinhydrochlorat dargestellt haben. Da dieses durch Einwirkung von Aethylnitrit in symmetrisches Dibromtoluol:

$$C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{B}r.\overset{5}{B}r$$

übergeht, so muss die fragliche Verbindung folgender Constitutionsformel gemäss zusammengesetzt sein:



Diacetyldibrom-o-toluid: $C_6H_2Br_2.CH_3.N(COCH_3)_2$. Wenn man das Dibromtoluidin während einer Stunde mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid kocht und das Produkt darauf mehrmals nach jedesmaligem Zusatz von Alkohol zur Trockne verdampft, so erhält man einen Körper, der in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in weissen, zu Ballen vereinigten, bei 88° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Zusammensetzung und Eigenschaften stimmen mit oben angegebener Formel überein.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	37,82	37,62 %
H_{11}	11	3,15	3,91 „
Br_2	160	45,84	45,39 „
N	14	4,02	—
O_2	32	9,17	—
	349	100,00	

[1]) Ann. Chem. 168, 187.

[2]) Ber. 13, 966.

Digitized by Google

Wird aber das Dibromtoluidin mit Essigsäureanhydrid nur ganz gelinde erwärmt, bis die Reaction eintritt und dann gleich das überschüssige Säureanhydrid mit Alkohol zerstört, so erhält man einen Körper, der bei 200° schmilzt. Diesen haben wir zwar nicht analysirt, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die Verbindung das Monoacetyldibrom-o-toluid: $C_6H_2Br_2 . CH_3 . NH . COCH_3$ ist.

Behandlung des Bromacetdibrom-o-toluids mit Acetamid.

Bevor wir noch gefunden hatten, dass das Bromatom bei der Bromirung des erhitzten Acet-o-toluids in die Acetylgruppe eintritt, behandelten wir den Körper, welcher sich später als Bromacetdibromtoluid erwies, welchen wir aber für o-Acetamidodibrombenzylbromid:

$$C_6H_2Br_2 . \overset{1}{C}H_2Br . \overset{2}{N}H . COCH_3$$

hielten, mit Acetamid, um auf diese Weise einen Körper: $C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_2 . NH . COCH_3\\NH . COCH_3\end{cases}$ oder vielmehr $C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_2 . NH\\N : C . CH_3\end{cases}$ zu erzielen. Da nun das Material aus Bromacetdibrom-o-toluid bestand, so sollte die Behandlung mit Acetamid statt dessen eine Verbindung:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\NHCO . CH_2 . NH . COCH_3\end{cases}$$

gegeben haben. Es hat sich indessen erwiesen, dass die Reaction einen anderen Verlauf nimmt, und zwar unter Bildung von

Acetylglykolyldibrom-o-toluid:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\NH . CO . CH_2 . O . COCH_3\end{cases}.$$

Ganz reines Bromacetdibromtoluid wurde in Portionen von 2 Grm. mit der etwa dreifachen Menge Acetamid im Schwefelsäurebade erhitzt. Die Temperatur wurde langsam auf 150°—170° gesteigert, indem das Erhitzen gleich unterbrochen wurde, sobald Braunfärbung eintrat. Das Produkt

Digitized by Google

wurde mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, wobei überschüssiges Acetamid und freigemachter Bromwasserstoff in Lösung gingen. Das ungelöste wurde dann aus warmem Alkohol, worin die Verbindung leicht löslich ist, umkrystallisirt. Wenn die Bromacetylverbindung nicht vollständig zersetzt worden war, so konnte das in der Reactionsmasse Zurückgebliebene hierbei leicht weggeschafft werden, da diese Verbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die neue Substanz krystallisirt aus warmem Alkohol in weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	36,17	35,56 %
H_{11}	11	3,01	3,49 „
N	14	3,83	4,05 „
Br_2	160	43,84	43,40 %—43,04 %
O_3	48	13,15	—
	365	100,00	

Diese Analysenzahlen zeigen, dass die Verbindung unmöglich mehr als ein Atom Stickstoff enthalten kann. Dass sie wirklich trotz der auffallenden Bildungsweise ein Acetylglykolyldibromtoluid darstellt, geht am deutlichsten daraus hervor, dass wir ganz denselben Körper durch Kochen des Bromacetdibromtoluids mit Silberacetat erhalten haben.

Zu einer kochenden Eisessiglösung von Bromacetdibromtoluid wurde eben gefälltes und ausgewaschenes Silberoxyd zugesetzt und danach das Kochen etwa 20 Minuten unterhalten. Nach dem Erkalten der Lösung wurden einige Tropfen Salzsäure zugegossen, und der Silberniederschlag abfiltrirt. Die Lösung wurde verdampft, mit Wasser verdünnt, und der dabei abgeschiedene, weisse Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen bei 172° und stimmten mit der eben beschriebenen Acetylglykolylverbindung in allen Beziehungen überein.

Zu demselben Schlusse führen auch die folgenden Reactionen des bei der Anwendung von Acetamid erhaltenen Präparats:

Digitized by Google

1. Die Verbindung wird von verdünnter Kalilauge unter Bildung von Glykolyldibromtoluid gelöst:

$$C_7H_5Br_2 . NH . COCH_2 . O . COCH_3 + KOH.$$

2. Wird die Verbindung mit kleineren Mengen von Salzsäure vorsichtig gekocht, so entsteht ebenso Glykolyldibromtoluid.

3. Kocht man dagegen dieselbe Verbindung lange mit einem grossen Ueberschuss an Salzsäure, so geht die Zersetzung weiter unter Bildung von Dibrom-o-toluidin, Essigsäure und Glykolsäure:

$$C_7H_5Br_2 . \begin{matrix} NH \\ H \end{matrix} \Big| \begin{matrix} COCH_2O \\ OH \quad H \end{matrix} \Big| \begin{matrix} COCH_3 \\ OH \end{matrix}.$$

Bei dem Kochen mit starker Salzsäure löst sich das Acetylglykolyldibromtoluid sehr träge. Nachdem alles in Lösung gebracht worden ist, und die verdünnte Lösung kalt geworden, krystallisirt ein Körper in langen, feinen Nadeln aus, welche bei etwa 155°—160° nicht scharf schmelzen. Dieser stellt ein Gemisch von Glykolyldibromtoluid und Dibromtoluidin dar. Wenn der Körper der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wird, setzt nämlich das Destillat weisse Nadeln ab, welche bei 46°—47° schmelzen und dem oben beschriebenen Dibromtoluidin ganz ähnlich sind. Dieser Körper löst sich auch leicht in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches dem oben beschriebenen Chloroplatinat ähnelt und dieselbe Zusammensetzung hat (siehe die oben angeführte Analyse 3, welche mit diesem Präparate ausgeführt ist).

Was nun die Bildung des Acetylglykolyldibromtoluids beim Erhitzen der Bromacetylverbindung mit Acetamid anlangt, so war uns diese Reaction damals, da wir schon vor 2 Jahren die Beobachtung machten, sehr auffallend, umsomehr als Rudolph[1]) gefunden hatte, dass Benzylchlorid beim Erhitzen mit Acetamid, wie zu erwarten, Benzylacetamid: $C_6H_5 . CH_2 . NH . COCH_3$, ergiebt. Die Beobachtung von E. Lellmann und E. Stickel[2]), dass p-Nitrobenzyl-

[1]) Ber. 12, 1297.
[2]) Das. 19, 1604.

Digitized by Google

chlorid beim Behandeln mit Acetamid in p-Nitrobenzylacetat: $C_6H_4.NO_2.CH_2.O.COCH_3$, übergeht, war nämlich, als unsere Untersuchung in diesem Theile abgeschlossen worden war, noch nicht publicirt. Indessen haben die letztgenannten Chemiker keinen Versuch gemacht, die eigenthümliche Reaction zu erklären. Uns scheint die einzige Möglichkeit zu einer Erklärung des Reactionsverlaufes in der Annahme zu liegen, dass das Acetamid während der Reaction in Ammoniumacetat und Acetonitril umgelagert wird, und dass sich jenes mit dem Bromide umsetzt nach folgenden Gleichungen:

1. $2(CH_3CO.NH_2) = CH_3CO.ONH_4 + CH_3.CN,$

2. $C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH.COCH_2Br\end{matrix} + NH_4O.COCH_3 =$

$C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH.COCH_2.O.COCH_3\end{matrix} + NH_4Br.$

Glykolyldibrom-o-toluid:

$C_6H_2Br_2\begin{matrix}CH_3\\NH.COCH_2.OH.\end{matrix}$

Wird das Acetylglykolyldibromtoluid mit reinem Wasser gekocht, so scheint es keine Veränderung zu erleiden. Setzt man aber etwas Kalilauge hinzu, so wird es langsam gelöst. Beim Erkalten setzt diese Lösung farblose Blätter mit etwas gekrümmten Kanten ab. Wird der Körper aber mit starker Kalilauge behandelt, so löst er sich nicht, setzt sich aber zu ähnlichen, blättrigen Krystallen um.

Lässt man die erhaltene Verbindung aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisiren, so scheidet sie sich daraus in zusammengeballten, kleinen, feinen, farblosen Nadeln ab, welche constant bei 182° schmelzen und die Zusammensetzung eines Glykolyldibromtoluids besitzen.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	33,44	33,78 %
H_9	9	2,79	3,22 „
Br_2	160	49,54	49,12 %—49,84 %
N	14	4,33	—
O_2	32	9,90	—
	323	100,00	

Digitized by Google

Wie oben erwähnt, wird das Glykolyldibromtoluid auch beim Erhitzen der Acetylverbindung mit schwacher Salzsäure gebildet. Wenn eine kleinere Menge Acetylverbindung mit viel Wasser und etwas Salzsäure übergossen, und die Mischung gekocht wird, bis alles in Lösung gegangen ist, so krystallisirt das Glykolyldibromtoluid beim Erkalten in kleinen, bei 182° schmelzenden Nadeln heraus.

Das Glykolyldibromtoluid löst sich ziemlich leicht in verdünnter Kalilauge, viel leichter als in Wasser. Giesst man Salzsäure zu der noch heissen Kalilösung, bis saure Reaction eintritt, so fällt der Körper gleich heraus. Es scheint deshalb, als könnte sich die Glykolylverbindung mit Alkalien verbinden, wenn auch die entstandenen Salze nur in Lösung beständig sind. Man muss sich dabei z. B. das Kaliumsalz nach der Formel:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\NH.COCH_2.OK\end{cases}$$

zusammengesetzt denken.

Uebrigens wird auch das Glykolyldibromtoluid durch die

Behandlung des Bromacetdibrom-o-toluids mit Sodalösung

gebildet.

Die Bromacetylverbindung wird nur langsam von siedender Sodalauge angegriffen, wahrscheinlich weil sie darin so gut wie unlöslich ist. Nach längerem Kochen giebt jedoch die Lösung starke Bromreaction mit Silbersalz. Als nach 6 Stunden das Kochen unterbrochen wurde, war theils ein grobkörniger Bodensatz, welcher unter Gasentwicklung bei etwa 150° schmolz, der aber nicht weiter untersucht worden ist, theils feine, perlmutterglänzende Blätter gebildet, welche bei der Krystallisation aus Alkohol in zusammengeballte, bei 182° schmelzende, feine Nadeln übergingen. Diese Verbindung zeigt eine vollständige Uebereinstimmung mit dem eben beschriebenen Glykolyldibromtoluid und ist ohne Zweifel damit identisch.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1888.

Digitized by Google

Ueber einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins;

von

P. W. Abenius und O. Widman.

Wie in vorstehender Abhandlung erwähnt, zerfällt das Bromacetdibrom-o-toluid:

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}CH_3\\NH\,.\,CO\,.\,CH_2Br\end{cases}$$

in Dibromtoluidin und Monobromessigsäure, wenn es mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge gekocht wird. Wenn man aber eine genau abgewogene, einem Molekül KOH auf ein Molekül $C_9H_8Br_2NO$ entsprechende Menge Kalihydrat, gelöst in ziemlich viel Alkohol, zusetzt und die Mischung eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht, so wird zuerst eine klare Lösung erhalten, dann aber scheidet sich während des Kochens eine beträchtliche Menge Krystalle ab. Werden diese nach dem Erkalten der Lösung auf das Filter gebracht und zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, bis alles Bromkalium entfernt worden ist, so wird dann schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig eine neue Verbindung in ganz reinem Zustande erhalten.

Der Körper ist selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, wird aber ziemlich leicht von Eisessig aufgenommen und krystallisirt daraus in farblosen, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Blättern, welche bei langsamer Krystallisation länglich werden und in monokline Prismen mit stark entwickelten Ebenen und Hemidoma übergehen. Die Substanz schmilzt scharf bei 277°.

Die Analyse zeigte die Zusammensetzung $C_9H_7Br_2NO$.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	35,41	35,40 %
H_7	7	2,29	2,72 „
Br_2	160	52,46	52,43 %—52,59 %—52,63 %
N	14	4,59	—
O	16	5,25	—
	305	100,00	

Digitized by Google

Die Verbindung ist aus dem Bromacetdibrom-o-toluid durch Austritt von einem Mol. Bromwasserstoff nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_9H_8Br_3NO + KOH = C_9H_7Br_2NO + KBr + H_2O.$$

Sie ist hinsichtlich ihren chemischen Verhaltens ganz indifferent, löst sich weder in Alkalien, noch in starken Mineralsäuren und wird auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Was die Constitution des neuen Körpers anbelangt, so war unter Zugrundelegung des möglichst einfachen Molekulargewichts nur eine Auffassung von dem Verlauf der Reaction annehmbar, nämlich dass das Bromatom des Bromacetyls sich mit einem Wasserstoffatom der in der Orthostellung befindlichen Methylgruppe verbunden hatte und dass auf diese Weise ein Zusammenschliessen der Kohlenstoffatome der Acetylgruppe und des Methyls stattgefunden hätte unter Bildung eines Dibromhydrocarbostyrils. Da indessen keine Verbindung von dieser Zusammensetzung bekannt, und es auch nicht sehr wahrscheinlich war, dass die Bromatome bei einer Bromirung des Hydrocarbostyrils in gerade dieselben Stellungen eintreten würden, welche in dem in vorstehender Abhandlung beschriebenen Dibrom-o-toluidin von Brom besetzt sind, so haben wir auf die Hoffnung verzichtet, die Constitution der fraglichen Verbindung auf directem Wege zu ermitteln. Dieses Ziel konnte man aber auf indirecte Weise erreichen durch ein allgemeineres Studium der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf aromatische Bromacetamidoderivate und speciell durch die Erforschung von der Constitution der Verbindung, welche in analoger Weise entstehen sollte, wenn man das Bromacet-o-toluid statt des Bromacetdibrom-o-toluids mit einer äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge behandelte. Dieser Weg hat in der That zum Ziele geführt, wie wir im Folgenden zeigen werden. Wir bemerken schon jetzt, dass diese Untersuchung ergeben hat, dass die eben beschriebene Verbindung nach dem Schema:

$$CH_3 . C_6H_2Br_2 . N\begin{<}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{>}N . C_6H_2Br_2 . CH_3$$

zusammengesetzt ist.

Digitized by Google

Bromacet-o-toluid:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH\,.\,COCH_2Br.\end{cases}$$

Die Darstellung dieses Körpers stiess anfangs auf Schwierigkeiten. Wir versuchten zuerst die Verbindung zu erhalten durch Erhitzen des bromessigsauren o-Toluidins mit Phosphorsäureanhydrid nach der Methode Cech's[1]), das Chloracetanilid darzustellen. Es ergab sich dabei, dass zwar etwas Bromacettoluid gebildet wird, dass aber der grössere Theil verharzt, und dass das Produkt schwierig zu reinigen ist.

Wir stellten deshalb Bromacetylchlorid dar und liessen dieses in Aetherlösung auf 2 Mol. o-Toluidin, auch in Aether gelöst, einwirken. Auch nun erhielten wir jedoch ein mit Harz verunreinigtes Produkt, welches kaum zu reinigen war.

Die beste Aussicht, ein reines Bromacetylderivat in guter Ausbeute zu erhalten, bot ohne Zweifel die Anwendung von Monobromessigsäureanhydrid dar. Mehrere Versuche, dieses darzustellen, ergaben aber kein befriedigendes Resultat. Bei dem Kochen des Bromessigsäurebromids mit Bromessigsäure z. B. wurde zwar ein wenig Anhydrid gebildet, aber in so kleiner Menge, dass die Methode als unbrauchbar angesehen werden muss.

Das Verfahren, welches sich schliesslich als das zweckmässigste erwiesen hat, ist das folgende. Benzollösungen von Bromessigsäurebromid (1 Mol.) und o-Toluidin (2 Mol.) wurden unter Kühlung mittelst kaltem Wasser vorsichtig mit einander gemischt. Dabei fiel bald ein reichlicher Niederschlag von Toluidinhydrobromat aus. Das Benzol wurde ohne Erwärmen verdunstet, das Hydrobromat durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt, und die rückständige, rein weisse, feste Masse ausgepresst und aus einer Mischung von gleichen Volumen Wasser und Alkohol krystallisirt. Der Körper stellt feine, weisse Nadeln dar, welche schon nach einer

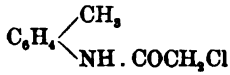
[1]) Ber. 10, 1376.

Digitized by Google

Krystallisation constant bei 113° schmelzen. Die Substanz reizt stark zum Niesen und verursacht Schnupfen.

	Berechnet für $C_9H_{10}BrNO$:	Gefunden:
Br	35,09	35,18 %.

Chloracet-o-toluid:



wurde auf ganz dieselbe Weise aus Chloracetylchlorid und o-Toluidin dargestellt. Die Eigenschaften stimmen in allen Beziehungen mit denen des entsprechenden Bromacetylderivats überein. Sogar die Schmelzpunkte weichen nur um 1°—2° voneinander ab. Der Schmelzpunkt des Chloracet-o-toluids liegt nämlich bei 111°—112°.

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	58,85	58,55 %
H_{10}	10	5,45	5,67 „
Cl	35,5	19,35	19,38 „
N	14	7,63	—
O	16	8,72	—
	183,5	100,00	

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Brom- und Chloracet-o-toluid.

Wenn das Brom- oder Chloracetylderivat des o-Toluidins mit alkoholischer Kalilauge[1]) gemengt, und die Mischung erwärmt wird, so tritt die Reaction ein, schon ehe der Alkohol ins Sieden gerathen ist, indem Brom-(Chlor-)Kalium ausfällt. Die Lösung wird im Wasserbade während 5—10 Minuten erwärmt und dann zur Trockne verdampft. Hierbei bleibt ein öliges Produkt zurück, welches zuweilen direct erstarrt, gewöhnlich aber flüssig bleibt. In jedem Falle wird es mit Wasser behandelt, welches das Kaliumsalz löst, und darauf mit Aether geschüttelt. Hierbei scheidet sich bald ein fester, weisser, krystallinischer Körper ab, indem der Aether ein bei der Reaction als Nebenprodukt gebildetes

[1]) Es hat sich zweckmässig erwiesen, etwas mehr als 1 Mol. KOH auf 1 Mol. $C_9H_{10}BrNO$ anzuwenden.

Digitized by Google

Oel löst, welches die Krystallisation des festen Körpers verhindert. Die Krystalle werden nun abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei werden wohl ausgebildete, farblose, langgestreckte Tafeln erhalten, welche constant bei 159°—160° schmelzen. Bei der Analyse zeigte sich die Verbindung nach der Formel C_9H_9NO zusammengesetzt:

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	73,47	72,78 %
H_9	9	6,13	6,56 „
N	14	9,52	9,51 „
O	16	10,88	—
	147	100,00	

Was die Ausbeute an reiner Substanz betrifft, so beträgt sie bei gut gelungener Reaction etwa $^1/_3$ von der berechneten. Bemerkenswerth ist, dass wir eine viel schlechtere Ausbeute bekamen, als das angewendete Bromacettoluid längere Zeit (ein paar Monate) liegen geblieben war, ehe es verarbeitet wurde.

Die Verbindung ist sowohl gegen verdünnte Säuren als Basen ganz indifferent. Von Kalilauge wird sie auch nicht beim Kochen gelöst und erleidet dadurch überhaupt keine Veränderung. In gewöhnlichen Säuren ist sie auch nicht löslich. In kalter, rauchender Salzsäure wird der Körper gelöst, krystallisirt aber beim Zusatze von wenig Wasser unverändert heraus mit ganz demselben Schmelzpunkte 159° —160°. Bei starker Erhitzung destillirt er, wie es scheint, ohne Zersetzung. Wie viel auch diese Eigenschaften an die des Hydrocarbostyrils erinnern, was uns auch anfangs zu der Ueberzeugung führte, dass wir diesen Körper wirklich unter den Händen hatten[1]), sind die beiden Körper jedoch nicht miteinander identisch, was schon aus der Zusammensetzung der Chloroplatinate hervorgeht.

[1]) Der Schmelzpunkt des Hydrocarbostyrils wird von Glaser u. Buchanan, wie auch in den älteren Handbüchern, bei 160° liegend angegeben, liegt aber in der That bei 163°.

Digitized by Google

Chloroplatinat der aus Bromacet-o-toluid erhaltenen Verbindung: $[C_{18}H_{18}N_2O_2 . HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Wenn die Verbindung, in warmer, rauchender Salzsäure gelöst, mit einer warmen, stark sauren Platinchloridlösung zusammengebracht wird, so krystallisirt sofort ein gelbes Salz in breiten Prismen aus, welche sehr wohl ausgebildet sind, wenn die Lösung ziemlich verdünnt war. Der Körper schmilzt bei 176° und verliert nichts an Gewicht bei 110°. Bei 120° beginnt aber Wasser und Chlorwasserstoff sehr langsam zu entweichen.[1])

	Ber. f. $[C_{18}H_{19}N_2O_2Cl]_2PtCl_4+4H_2O$:	Gefunden:
Cl	19,93	20,13 %
Pt	18,15	18,31 %—18,35 %.

Die beiden Platinbestimmungen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt. Bei der Darstellung des einen war ein grosser Ueberschuss an Platinchlorid vorhanden. Wie aus den Analysen erhellt, enthält das Hydrochlorat, welches in dem Chloroplatinate als constituirender Bestandtheil zugegen ist, nur ein Atom Chlor auf 18 Kohlenstoffatome. Dieses beweist, dass das Molekül der Verbindung 18 Kohlenstoffatome enthält, also $C_{18}H_{18}N_2O_2$ zusammengesetzt ist und

---

[1]) Zum Vergleich haben wir das früher nicht beschriebene Chloroplatinat des Hydrocarbostyrils $[C_9H_9NO . HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ dargestellt. Wenn das aus der o-Nitrozimmtsäure bereitete Hydrocarbostyril in erwärmter, rauchender Salzsäure gelöst, und die Lösung mit einer warmen, mit Salzsäure versetzten Platinchloridlösung gemischt wird, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag. Wird aber die Lösung in der Wärme concentirt, so krystallisirt beim Erkalten ein gelbes Salz in schönen, wohl ausgebildeten, fast rechtwinkligen Tafeln aus, welche bei 172° schmelzen.

	Ber. f. $[C_9H_{10}NOCl]_2PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden:
Pt	26,30	26,39 %

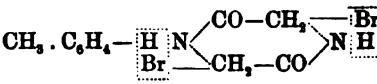
Das Salz krystallisirt somit, wie bei den Chinolinderivaten gewöhnlich, mit zwei Molekülen Wasser. Die directe Wasserbestimmung misslang, weil ein Theil des Chlorwasserstoffs gleichzeitig mit dem Wasser weggeht. Die Gewichtsabnahme beim Trocknen bei 110° fiel zufolge dessen auch zu hoch aus (gef. 5,78 %, ber. 4,87 %).

Digitized by Google

dass die Verbindung, obschon 2 Stickstoffatome enthaltend, doch eine einsäurige Base ist.

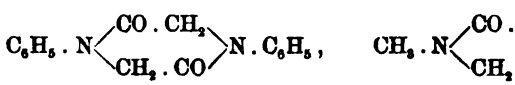
Zu demselben Resultate hat auch die Untersuchung über das Verhalten des fraglichen Körpers beim Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge geführt. Wie unten näher beschrieben werden soll, liefert nämlich der Körper bei dieser Behandlung eine neue Verbindung, welche sowohl Säure als Base ist und die Zusammensetzung: $C_{18}H_{18}N_2O_2 . H_2O$ besitzt.

Unter solchen Verhältnissen liegt es am nächsten anzunehmen, dass die Bildung des fraglichen Körpers nach folgendem Schema vor sich gegangen ist:



d. h. dass sich die zwei Bromatome in zwei Molekülen Bromacet-o-toluid mit den an den Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatomen unter Bildung eines sechsgliedrigen Kerns zusammengeschlossen haben.

Um die Richtigkeit dieser Deutung des Reactionsverlaufes zu prüfen, haben wir mehrere Versuche gemacht, einen Körper synthetisch zu gewinnen, welcher ganz sicher die angegebene Constitution besässe. Verbindungen, welche ohne Zweifel in analoger Weise constituirt sind, haben schon früher P. J. Meyer[1]) durch Erhitzen des Phenylglycins bis auf 140°—150° und Mylius[2]) durch Destillation des Sarkosins dargestellt. Diesen Verbindungen kommen wohl die folgenden Formeln zu:



Wir haben deshalb die Zersetzungsprodukte des o-Tolylglycins beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt untersucht in der Hoffnung, dass ein Anhydrid des o-Tolylglycins in analoger Weise entstehen würde.

---

[1]) Ber. **10**, 1967.

[2]) Das. **17**, 287.

Digitized by Google

Die Zersetzung des o-Tolylglycins in der Hitze.

20 Grm. o-Tolylglycin wurden im Schwefelsäurebade auf 200°—210° erhitzt. Dabei ging ausser Wasser ein Oel über, welches in Aether aufgenommen und, nach Trocknen mit Chlorcalcium, destillirt wurde. Das Destillat ging, abgesehen von dem Aether, vollständig bei 205°—207° über und erwies sich dadurch als reines Methyl-o-toluidin. Mit Chlorkalklösung gab es nicht die Rosenstiehl'sche Reaction des o-Toluidins. Mit salpetriger Säure behandelt, ging der Körper in ein öliges Nitrosoderivat über, welches die Liebermann'sche Reaction zeigte. Die Ausbeute an reinem Methyltoluidin entsprach 10 %—15 % von dem angewendeten o-Tolylglycin. Mit Platinchlorid wurde ein wohl krystallisirendes

Methyl-o-toluidinchloroplatinat:
$[CH_3 . C_6H_4 . NH(CH_3) . HCl]_2PtCl_4$,

erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,80	29,96 %.

Ausser diesem Destillate bildet sich auch beim Erhitzen des o-Tolylglycins ein in weissen Nadeln krystallisirendes Sublimat, welches sich in dem Retortenhalse absetzt. Dieser Körper ist in kochendem Alkohol oder Benzol sehr schwer löslich, löst sich aber ziemlich leicht in kochendem Eisessig und krystallisirt daraus in glänzenden, bei 254° schmelzenden Nadeln. Sowohl durch den Schmelzpunkt als durch die übrigen Eigenschaften zeigt sich der Körper mit dem schon bekannten o-Ditolylharnstoff: $(CH_3 . C_6H_4 . NH)_2CO$ identisch, was auch die Analyse bestätigte. Der Schmelzpunkt desselben wird von Nevile und Winther[1]) bei 243°, von Lachmann[2]) bei 250° und von Barr[3]) bei 256° angegeben.

---

[1]) Ber. 12, 2325. [2]) Das. 12, 1349. [3]) Das. 19, 1769.

Digitized by Google

	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	75,00	74,55 %
H_{16}	16	6,67	7,05 „
N_2	28	11,67	11,75 „
O	16	6,66	—
	240	100,00	

In dem in der Retorte gebliebenen Rückstand, welcher aus einem braungefärbten Glas bestand, sollte das Anhydrid des o-Tolylglycins, wenn sich ein solches gebildet hatte, enthalten sein. Trotz wiederholter Versuche haben wir doch keine Verbindung aus der Reactionsmasse isoliren können, deren Eigenschaften denen des Phenylglycinanhydrids oder des oben beschriebenen, bei 159°—160° schmelzenden Körpers analog waren.

Ebenso erfolglos fiel ein Versuch, die erwünschte Wasserabspaltung aus dem o-Tolylglycin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu bewirken, aus.

Das Ziel haben wir endlich durch die Darstellung des Chloracetyl-o-tolylglycins und dessen Erhitzen mit o-Toluidin erreicht.

Chloracetyl-o-tolylglycin:

$$CH_3 . C_6H_4 . N\begin{matrix} CO . CH_2Cl \\ CH_2 . COOH \end{matrix}.$$

Lässt man eine Auflösung von Chloracetylchlorid in absolutem Aether zu einer ätherischen Lösung von einer äquivalenten Menge (1 Mol. von jedem) o-Tolylglycin fliessen, so fällt zuerst ein voluminöser Körper aus, welcher nach dem Zusatze von allem Chloracetylchlorid jedoch zum grossen Theil wieder gelöst wird. Nur ein kleinerer Theil bleibt als ein feinkörniger Bodensatz ungelöst. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand mit Wasser gewaschen, wobei ein Oel hinterbleibt, welches bald zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Der Körper wird dann durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

Die Verbindung krystallisirt in wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln, welche sich in Alkohol und warmem Benzol leicht, in heissem Wasser schwer, in Petroleumäther aber

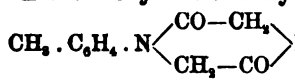
Digitized by Google

fast gar nicht lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°—117°. Der Körper wird von Alkalien sehr leicht gelöst. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	132	54,66	54,58 %
H_{12}	12	4,97	5,08 „
N	14	5,80	—
Cl	35,5	14,70	14,69 „
O_2	48	19,87	—
	241,5	100,00	

Behandelt man das o-Tolylglycin in gleicher Weise mit Bromacetylbromid, so entsteht ein mit dieser Verbindung analog zusammengesetztes Bromacetyl-o-tolylglycin, welches auch in schönen, vierseitigen Tafeln krystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin der Körper schwer löslich ist, schmilzt er scharf bei 124°.

Di-o-tolyldiacidihydropiazin:



Das Chloracetyl-o-tolylglycin wurde mit etwas mehr als 2 Mol. o-Toluidin im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt, bis alle Gasentwicklung zu Ende war. Nach dem Erkalten des Produktes war ein Theil in Krystalle übergegangen. Die Masse wurde mit Wasser und wenig Salzsäure behandelt, um überschüssiges Toluidin und Toluidinhydrochlorat wegzuschaffen. Dann wurde der halbfeste Rückstand mit etwas Aether übergossen, wobei er zu einem Brei von tafelförmigen Krystallen erstarrte. Schon nach einer Krystallisation aus Alkohol war die Substanz ganz rein und bestand aus schönen, vierseitigen, langgestreckten Tafeln, die constant bei 160° schmolzen. Die Zusammensetzung entspricht der obigen Formel.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
C	73,47	73,15 %
H	6,13	6,88 „

Die Substanz ist sowohl in Basen als verdünnten Säuren unlöslich. In rauchender Salzsäure löst sie sich, fällt aber

Digitized by Google

beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus. Wird die Lösung in rauchender Salzsäure mit einer stark sauren Platinchloridlösung versetzt, so fällt ein in gelben Prismen krystallisirendes Chloroplatinat aus, welches bei 176° schmilzt und nach der Formel:

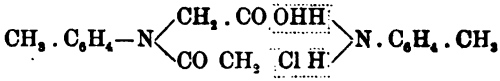
$$[C_{18}H_{18}N_2O_2 . HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$$

zusammengesetzt ist.

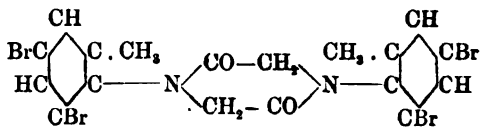
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,15	18,17 %.

Das Wasser entweicht noch nicht bei 110°.

Durch alle diese seine Eigenschaften und Reactionen, wie auch durch sein ganzes übriges Verhalten erweist sich der Körper mit der oben (S. 300) beschriebenen, aus dem Bromacet-o-toluid dargestellten Verbindung ganz identisch. Da es aber keinem Zweifel unterliegt, dass die zuletzt beschriebene Bildungsweise des Körpers nach folgendem Schema:

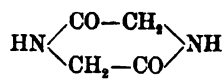


zu formuliren ist, so folgt daraus, dass der Körper unter Zugrundelegung der in einer früheren Abhandlung[1]) vorgeschlagenen Nomenclatur als Di-o-tolyldiacidihydropiazin zu bezeichnen ist, und ebenso dass der oben beschriebene, aus dem Bromacetdibrom-o-toluid in gleicher Weise erhaltene, bei 277° schmelzende Körper ein Didibrom-o-tolyldiacidihydropiazin:



darstellt.

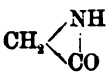
Diese Verbindungen sind also als Derivate des Diacidihydropiazin:



[1]) Widman, Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten, dies. Journ. [2] 38, 185 ff.

Digitized by Google

zu betrachten. Diese Constitution kommt aber aller Wahrscheinlichkeit nach dem von Curtius und Goebel[1]) bei der Zersetzung der Glycinäther mit Wasser erhaltenen „Glycinanhydrid" zu. Dieselben nehmen freilich an, dass der Körper nach der Formel:



zusammengesetzt ist und zwar, wie es scheint, weil das Resultat einer nicht gut gelungenen Dampfdichtebestimmung (die Substanz wurde theilweise verkohlt) „eine Molekulargrösse ergab, welche dem einfachen Molekül näher stand als dem doppelten." Da indessen sowohl die Zusammensetzung des Chloroplatinats: „$(NH.CH_2.CO)_4(HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$" (vergleiche unseres Chloroplatinat, analog geschrieben:

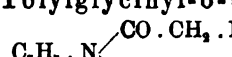
$$(C_7H_7.N.CH_2.CO)_4(HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O)$$

als auch der hohe Schmelzpunkt (275°), wie Curtius und Goebel selbst hervorheben, entschieden für die doppelte Molekulargrösse sprechen, so halten wir es für gut begründet, die Substanz als ein Piazinderivat aufzufassen.

Als ein Derivat dieser Muttersubstanz und zwar als ein Dimethyldiacidihydropiazin ist auch Mylius' „Sarkosinanhydrid" anzusehen. Wir bemerken nur, dass die Eigenschaften und Reactionen dieses Körpers sehr gut mit denen unseres Di-o-tolylderivats stimmen. So erhielt Mylius ein Chloroplatinat, welches mit dem oben beschriebenen ganz analog zusammengesetzt ist.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Di-o-tolyldiacidihydropiazin.

Wie schon oben erwähnt, wird die fragliche Verbindung von alkoholischer Kalilauge angegriffen. Verfährt man dabei auf folgende Weise, so erhält man bei dieser Behandlung o-Tolylglycinyl-o-tolylglycin:



[1]) Dies. Journ. [2] 37, 173.

Digitized by Google

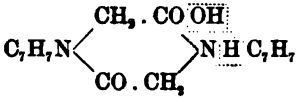
2 Grm. Ditolyldiacidihydropiazin werden mit einer alkoholischen Lösung von 4 Grm. Kalihydrat (ber. 0,38 Grm.) übergossen, und die Mischung etwa eine halbe Stunde gekocht. Dann wird der Alkohol im Wasserbade verjagt, wobei ein öliges Kaliumsalz hinterbleibt, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällt durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ein farbloses Oel aus, welches sowohl in einem Ueberschuss an Salzsäure oder anderen stärkeren Mineralsäuren als in Alkalien äusserst leicht löslich ist. Um den Körper zu isoliren, säuert man die alkalische Lösung mit Essigsäure an und extrahirt mit Aether, nach dessen Abdestilliren ein Oel erhalten wird. Wird dieses Oel mit Petroleumäther übergossen und längere Zeit mit einem Platinspatel gerieben, so erstarrt es nach und nach zu einem weissen, harten Körper, der bei 129° schmilzt. Die Verbindung kann nicht weiter durch Umkrystallisationen gereinigt werden, weil sie in Lösungen von indifferenten Lösungsmitteln sehr bald verharzt und dunkel gefärbt wird. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, löst sich aber in Petroleumäther sehr schwer.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{18}	216	69,23	69,03—69,26 %
H_{20}	20	6,41	6,88— 7,17 „
N_2	28	8,97	8,69 %
O_3	48	15,39	—
	312	100,00	

Wenn man den Körper in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung 24—48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt oder sie kurze Zeit kocht, scheiden sich allmählich blättrige Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 159°—160° schmelzen, in gewöhnlichen Säuren und Alkalien unlöslich sind, sich aber in rauchender Salzsäure lösen, und beim Zusatze von Platinchlorid ein gelbes Chloroplatinat fallen lassen. Durch alle diese Eigenschaften und sein übriges Verhalten lässt sich die Substanz bestimmt als Di-o-tolyldiacidihydropiazin erkennen. Das Wassermolekül, welches beim Kochen

Digitized by Google

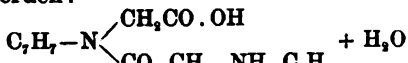
mit alkoholischer Kalilauge aufgenommen wurde, ist nun wieder fortgegangen:



Aus diesem Verhalten erhellt, in wie hohem Grade sich die Neigung zur Bildung auch solcher sechsgliedrigen Kerne wie der vorliegende geltend zu machen vermag.

Auffallend ist übrigens die grosse Beständigkeit des o-Tolylglycinyl-o-tolylglycins gegen Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Wenn es auch in Anbetracht der Gegenwart eines sechsgliedrigen Kernes leicht verständlich ist, dass das Ditolyldiacidihydropiazin sich sehr beständig, sowohl gegen Säuren als Basen erweist, so wäre es doch zu erwarten, dass das o-Tolylglycinyl-o-tolylglycin, in welchem der Kern schon gesprengt worden ist, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in zwei Moleküle o-Tolylglycin zerfallen würde. Eine solche Zersetzung ist aber mit diesem Agens nicht zu bewirken.

Erhitzt man aber das o-Tolylglycinyl-o-tolylglycin im zugeschmolzenen Rohre mit einem Gemisch von gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Salzsäure während $2^1/_2$ Stunden auf 150^0—160^0, so tritt Zersetzung ein, und es wird Chlormethyl, o-Toluidin, o-Tolylglycin und wahrscheinlich auch Kohlensäure gebildet. Der Verlauf der Reaction kann durch folgende Gleichung anschaulich gemacht werden:



$$C_7H_7 . NH . CH_2 . COOH + CO_2 + CH_2Cl + C_7H_7 . NH_2.$$

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di-o-tolyldiacidihydropiazin.

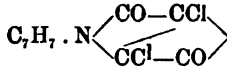
Um das fragliche Piazinderivat noch näher zu charakterisiren, haben wir es mit Phosphorpentachlorid behandelt. Wir folgten dabei dem Verfahren v. Baeyer's[1]), durch

[1]) Ber. 12, 1320.

Digitized by Google

welches er das Hydrocarbostyril in Dichlorchinolin übergeführt hat. Hierbei erhielten wir

Di-o-tolyldiacidichlorpiazin:



Das Ditolyldiacidihydropiazin wurde mit der siebenfachen Menge Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid versetzt, und das Gemenge 2—3 Minuten im Schwefelsäurebade auf 140° erhitzt. Die Reaction trat bald ein, die Masse schmolz unter Chlorwasserstoffentwicklung, erstarrte aber wieder, bevor die kurze Zeit zu Ende war. Das Produkt wurde dann vorsichtig unter Vermeidung von erheblicherer Wärmeentwicklung mit Wasser zersetzt, wobei der gebildete, feste Körper keine sichtbare Veränderung erlitt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Die alkoholische Lösung war roth gefärbt, setzte aber beim Erkalten fast weisse Nadeln ab. So wurden feine, rein weisse, weiche, bei 201° schmelzende Nadeln erhalten.

Die Analyse ergab Folgendes (die Werthe sind mit den für die Formeln: $C_{18}H_{16}N_2Cl_2O_2$ und $C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2$ berechneten Zahlen zusammengestellt):

		Gefunden:			Mittelzahl
C	59,77	59,44	59,44	—	59,55 %
H	4,38	4,46	4,00	4,20	4,26 „
N	7,78	—	—	—	7,78 „
Cl	19,56	—	—	—	19,56 „
O	—	—	—	—	8,85 „
					100,00 %

		Berechnet:			
C_{18}	216	59,50	C_{18}	216	59,83 %
H_{16}	16	4,41	H_{14}	14	3,88 „
N_2	28	7,71	N_2	28	7,76 „
Cl_2	71	19,56	Cl_2	71	19,67 „
O_2	32	8,82	O_2	32	8,86 „
	363	100,00		361	100,00 %

In Hinblick darauf, dass die Elementaranalyse immer zu hohe Werthe für den Wasserstoffgehalt giebt, erkennt

Digitized by Google

man, dass die erhaltenen Ergebnisse besser auf die Formel $C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2$ als auf $C_{18}H_{16}N_2Cl_2O_2$ stimmen. Der Unterschied ist jedoch gewiss zu klein, um sicher zwischen den beiden Formeln entscheiden zu können. Da es sich indessen erwiesen hat, dass das dem o-Tolylderivat ganz entsprechende Diphenyldiacidihydropiazin bei der gleichartigen Behandlung mit Phosphorpentachlorid eine Verbindung giebt, welche unzweifelhaft nur 10 Wasserstoffatome enthält (gefund. 3,11%, 3,05%, 3,05% H, ber. für $C_6H_5.N\begin{<}COCCl\\CClCO\end{>}N.C_6H_5$ = $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$: 3,00% H und für $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$: 3,58% H), so kann man wohl nicht bezweifeln, dass der Tolylabkömmling auch nach der wasserstoffärmeren Formel zusammengesetzt ist. Die Reaction vollzieht sich somit nach folgender Gleichung:

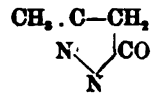
$$C_{18}H_{16}N_2O_2 + 3PCl_5 = C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2 + 4HCl + 3PCl_3.$$

Die Verbindung ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und wird beim längeren Kochen mit Wasser nicht zersetzt. In rauchender Salzsäure löst sie sich auch nicht beim Erwärmen. In kalter Natronlauge ist sie ebenso unlöslich, von warmer aber wird sie zersetzt, so dass ein Theil gelöst wird, ein anderer Theil als ein gelbes Oel ungelöst bleibt. Die Mischung riecht dabei stark nach Phenylcarbylamin. Hierbei gehen die Chloratome aus der Verbindung heraus; denn die Lösung zeigte starke Reaction auf Chlor.

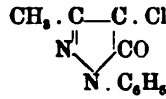
Betreffs der Constitution des Chlorderivates beweist dies, dass die Chloratome in den Stickstoffkern, nicht in die Benzolkerne eingetreten sind. Aus der procentischen Zusammensetzung geht übrigens hervor, dass das Phosphorpentachlorid theils direct wasserstoffentziehend, theils chlorirend eingewirkt, nicht aber die Sauerstoffatome der CO-Gruppen angegriffen hat. In dieser Hinsicht erinnert das Ditolyldiacidihydropiazin an das von Knorr[1]) entdeckte „Phenylmethylpyrazolon“:

[1]) Ann. Chem. 238, 178.

Digitized by Google



welches beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auch in ein Dichlorsubstitutionsderivat:



übergeht. Dass in die unsrige Verbindung nur zwei und nicht vier Chloratome eingetreten sind, steht mit der oben aufgestellten, wasserstoffärmeren Formel gut in Einklang.

Da die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen des Piazinderivats sich somit, vermuthlich zufolge der Stellung der Methylgruppe zwischen einer CO-Gruppe und einem Stickstoffatome, beweglich erwiesen hatten, so versuchten wir, sie mit Alkylradikalen zu ersetzen und zwar durch Erhitzen des Körpers mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung sowohl bei Gegenwart von Natriummethylat als ohne dieses. Wir konnten aber dabei keine Einwirkung wahrnehmen.

Diese Untersuchung wird, wie wir in einigen vorläufigen Mittheilungen[1]) schon angekündigt haben, von dem einen von uns auf mehrere Chloracetamidoderivate ausgedehnt und auch nach anderen Richtungen fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1888.

---

[1]) Ber. 21, 1662, 1665 u. 1668.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XIII. Ueber einige Nitroderivate der Isophtalsäure;

von

Ad. Claus und Stanley Wyndham.

Von den drei möglichen Mononitroderivaten der Isophtalsäure ist bis jetzt nur die symmetrische, die (5) Nitroisophtalsäure bekannt. Sie ist zuerst von Storrs und Fittig[1]) dargestellt und nachher von Beyer[2]) genauer untersucht worden. Storrs und Fittig[3]) geben an, neben dieser (5) Nitrosäure noch ein anderes Produkt beim Nitriren der Isophtalsäure in geringen Mengen erhalten zu haben, welches möglicher Weise eine isomere Nitrosäure sein könne; und Beyer[4]) spricht direct von einer zweiten Nitroisophtalsäure, die beim Nitriren der Isophtalsäure entstehe. Da diese zweite Säure jedoch, abgesehen von einer Schmelzpunktangabe, nicht näher untersucht ist, ihre Bildung aber jedenfalls in theoretischer Hinsicht von besonderem Interesse erscheinen müsste, so haben wir eine Reihe von Versuche angestellt, um uns die zu einer eingehenderen Untersuchung, namentlich zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe, nöthige Menge dieser Verbindung zu verschaffen. Die hierzu verwandte Isophtalsäure haben wir aus reinem Metaxylol durch Oxydation mit übermangansaurem Kali dargestellt. Allein mit diesem unzweifelhaft reinem Material ist es uns auf keine Weise gelungen, auch nur Spuren einer zweiten Mononitroisophtalsäure zu erhalten. So lange wir im offenen Gefäss unter sonst den verschiedensten Bedingungen[5]) nitrirten,

[1]) Ann. Chem. **153**, 283.

[2]) Dies. Journ. [2] **25**, 470.

[3]) Ann. Chem. **153**, 286.

[4]) Dies. Journ. [2] **22**, 351.

[5]) Genauere Angaben von Wyndham, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887.

Digitized by Google

lieferte das Produkt bis auf den letzten Tropfen nur die bei 249° schmelzende (5) Nitroisophtalsäure.

Erst als zum Nitriren rauchende Salpetersäure im geschlossenen Rohr zur Anwendung kam, da wurde ein anderes Produkt erhalten, dieses ist aber eine

Dinitroisophtalsäure. Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man die Isophtalsäure mit der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr etwa 6 Stunden lang auf eine Temperatur von 150°—180° erhitzt.[1]) Die Säure ist in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether etc. löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen, aus Nadeln oder Säulchen bestehenden, warzenförmigen Aggregaten. Diese enthalten 5 Mol. Krystallwasser, von denen die Hälfte schon unter dem Exsiccator über Schwefelsäure entweicht, während die weiteren $2^1/_2$ Mol. erst beim Erhitzen über 100° ausgetrieben werden. Beim Erhitzen geben die Krystalle ihr Wasser ab, ohne im Krystallwasser zu schmelzen, die entwässerte Säure schmilzt bei 215° (uncorr.)

Der Wasserverlust beim Trocknen im Exsiccator ergab sich:
zu 14,3—14,8—17,1 %.

Für die Formel: $C_6H_2 . (NO_2)_2 . (CO_2H)_2 + 5H_2O$ berechnen sich:
$2^1/_2 H_2O = 13$ %.

Der ganze Wasserverlust wurde gef. zu 25,7 %, ber.: 25,9 %.

Von der entwässerten Säure wurden Stickstoffbestimmungen gemacht:

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,94	10,82 %—11,04 %.

Zur Verbrennung wurde das Silbersalz verwendet. (S. unten).

Beim Neutralisiren der Säure treten, wenn sie nicht ganz rein ist, gern Färbungen (rosa, roth auch violett) auf, die reinen Salze sind farblos.

Natriumsalz: $C_6H_2 . (NO_2)_2 . (CO_2Na)_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, bildet undeutliche Krystallkrusten.

---

[1]) Als Nebenprodukt erhält man aus den Mutterlaugen geringe Mengen einer in langen Nadeln krystallisirenden, etwa 20° höher schmelzenden Verbindung.

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O = 10,7$	10,6 %
$Na^1) = 15,3$	15,21 „ .

Kaliumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2K)_2 + 2H_2O$. Ebenfalls leicht löslich und nur in undeutlichen Krystallaggregaten erhältlich.

Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O = 9,7$	9,6 %.

Baryumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2)_2Ba + 7H_2O$. Ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leichter löslich und krystallisirt in charakteristischen, aus rosettenförmig gruppirten Blättchen gebildeten Aggregaten.

Berechnet:	Gefunden:
$7H_2O = 24,36$	24,54 %
$Ba = 35,0$	34,9 „

Calciumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2)_2Ca + 4H_2O$. Fast leichter in Wasser löslich, als das Baryumsalz, krystallisirt in kleinen, warzenförmigen Körnern.

Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O = 19,6$	19,8 %.

Magnesiumsalz: $C_6H_2.(NO_2)_2.(CO_2)_2Mg + 4H_2O$. In Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich aus der genügend concentrirten Lösung in kurzen Nadeln aus.

Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O = 20,5$	20,9 %.

Blei- und Silber-Salz werden durch doppelte Umsetzung, das erstere als weisser, körniger Niederschlag, das letztere als voluminöse Fällung erhalten. Beide sind in Wasser kaum löslich und enthalten nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Wasser. Das Silbersalz färbt sich am Licht rasch violett; dasselbe ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2.(CO_2Ag)_2$:	Gefunden:
C = 20,4	20,4 %
H = 0,4	1,1 „.

[1]) Für das wasserfreie Salz. Das Erhitzen der Salze muss mit Vorsicht geschehen, da sonst plötzlich Verpuffung eintritt.

Digitized by Google

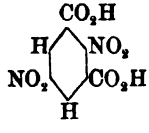
Diamidoisophtalsäure:

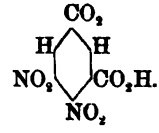
$$C_6H_2.(NH_2)_2.(CO_2H)_2 + 1^1/_2H_2O.$$

Durch Reduction der Nitrosäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in glänzenden, flachen Nadeln von meist hellbräunlichem Teint; färbt sich sehr leicht am Licht, namentlich in Lösung, aus der sie bei unvorsichtigem Eindampfen sich als schwarze, theerige Masse ausscheidet. Beim Stehen der wässrigen Lösung tritt leicht eine kräftige Schimmelpilzwucherung ein. Die Krystalle schmelzen noch nicht bei 300°.

Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2H_2O = 12{,}1$	12,3 %
für: $C_8H_8N_2O_4$:	
C = 48,9	48,78 „
H = 4,08	4,22 „

Da auch die (5) Nitroisophtalsäure beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr dieselbe Dinitroverbindung entstehen lässt, so kann wohl kein Zweifel daran gehegt werden, dass eine der beiden Nitrogruppen auch in der Dinitroisophtalsäure die Stellung (5) einnehmen muss. Für die Stellung, welche die zweite Nitrogruppe dann einnehmen kann, bleiben nur die zwei Möglichkeiten, welche die folgenden Schemata ausdrücken:





Wie man sieht, handelt es sich darum, ob die zweite Nitrogruppe in die Stellung (2), oder in die Stellung (6), resp. (4) getreten ist, d. h. ob sie von der Nitrogruppe (5), oder von einer der Carboxylgruppen (1), resp. (3), zu sich in Parastellung gezogen ist, eine Frage, die wir nach unseren bisherigen Erfahrungen über die Orientirungsbeziehungen von Nitro- und Carboxylgruppen nicht entscheiden können. Ueberhaupt muss die Frage nach der weiteren Substituirungsfähigkeit der (5) Nitroisophtalsäure von besonderem Interesse erscheinen, da ein jedes der drei noch vorhandenen Benzolwasserstoffatome zu zwei elektronegativen Substituenten in Orthobeziehung steht, also in seiner Substituirbarkeit sehr

Digitized by Google

beeinträchtigt erscheinen muss. Während wir uns zur Entscheidung der ersten Alternative die eingehendere Untersuchung der Dinitro- und Diamido-isophtalsäure vorbehalten, haben wir zunächst, um einer Beantwortung der zweiten Frage näher zu treten,

die Einwirkung von Brom auf die (5) Nitroisophtalsäure

studirt. Dabei hat sich denn in der That herausgestellt, dass sich eine einfache Bromirung dieser Säure nicht erzielen lässt. Es tritt überhaupt erst, wenn die trockne Säure mit Brom im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 300° erhitzt wird, eine Einwirkung ein, und mit dieser ist zunächst die Eliminirung der Nitrogruppe verbunden, während gleichzeitig ein zweites Bromatom eingeführt wird. Es entsteht also eine

Dibromisophtalsäure. Dieselbe krystallisirt in farblosen, kleinen Nadeln, welche bei 155° (uncorr.) schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, auch in kochendem Wasser nur mässig löslich, leichter löst sie sich in Alkohol, Aether etc.; sie sublimirt ebenfalls wieder in kleinen Nädelchen mit demselben Schmelzpunkt. Zur Bestimmung ihrer Constitution werden die Untersuchungen fortgesetzt. Einstweilen sei von ihren Salzen erwähnt:

Dibromisophtalsaurer Kalk: $C_6H_2Br_2.(CO_2).Ca$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei sind.

Berecheet:	Gefunden:
Br = 44,19	44,39 %
Ca = 11,04	10,85 %—11,07 %.

Dibromisophtalsaures Silber: $C_6H_2Br_2(CO_2Ag)_2$, fällt durch doppelte Umsetzung als weisser, voluminöser Niederschlag, der in Wasser so gut wie unlöslich ist, und sich am Licht bald braun färbt. Das Salz ist wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
C = 17,84	17,89 %
H = 0,37	0,97 „.

Ohne späteren eingehenderen Betrachtungen vorzugreifen, sei übrigens hier daran erinnert, das auch andere

Digitized by Google

Nitroverbindungen, wie z. B. die Nitrobenzoësäuren[1]) nicht mehr direct bromirt werden können, sondern dass auch bei ihnen eine analoge Elimination der Nitrogruppe unter der Einwirkung von Brom erfolgt.

Wenn bei der Nitrirung der Isophtalsäure noch eine zweite Mononitrosäure entstände, so wäre wohl zu erwarten, dass dieses die (4) Nitroisophtalsäure sein möchte. Es musste also schon, um einen Vergleich mit den von Beyer (a. a. O.) für das von ihm beim Nitriren der Isophtalsäure erhaltene Nebenprodukt angegebenen Eigenschaften anstellen zu können, von Interesse sein, diese Säure darzustellen und zu untersuchen. Den einfachsten Weg hierzu bot die Oxydation des (4) Nitroxylols. Während diese allerdings, wie schon früher von Beilstein und Kreussler[2]) gefunden worden ist, mittelst Chromsäure nur bis zur Bildung von Nitrotoluylsäure führt, kann die Ueberführung beider Methylgruppen in Carboxylgruppen, also die gewünschte Bildung der (4) Nitroisophtalsäure, durch übermangansaures Kali erreicht werden. Neuerdings habe ich dann in Gemeinschaft mit Hrn. Hoffmann bei der Darstellung grösserer Mengen gefunden, dass es am praktischesten ist, zuerst mittelst Chromsäure in Eisessiglösung das Nitroxylol zu Nitrotoluylsäure, und diese dann nach ihrer Isolirung mittelst Permanganat weiter zur Phtalsäure zu oxydiren.

Der Grund dafür, dass nach dieser letzteren Methode bedeutend bessere Ausbeuten, als bei directer Oxydation mit Permanganat, erhalten werden, mag wohl darin liegen, dass die wässrige Permanganatlösung das ungelöste Nitroxylol nur schwer angreift, und in Folge dessen bei dem lange anhaltenden Kochen immer einen nicht unbedeutenden Theil der entstandenen Isophtalsäure weiter oxydirt, ehe alles Nitroxylol angegriffen ist.

Die (4) Nitroisophtalsäure: $C_6H_3.\overset{4}{N}O_2.(\overset{1.3}{C}O_2H)_2+3H_2O$ krystallisirt aus ihren wässrigen Lösungen in kleinen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Aus Aether hinterbleibt die Säure als weisse, krystallinische Masse.

[1]) Claus u. Lade, Ber. 14, 1168; Halberstadt, das. S. 1172.
[2]) Ann. Chem. 144, 171.

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O = 20,3$	20,4 %
C = 45,71	45,64 „
H = 2,37	2,61 „ .

Doch scheint die Säure unter anderen Umständen auch mit anderem Krystallwassergehalt krystallisiren zu können. So fand z. B. Hr. Hoffmann ein neuerdings dargestelltes Präparat nach der Formel:

$$C_6H_3 . NO_2 . (CO_2H)_2 + H_2O$$

zusammengesetzt.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O = 7,84$	8,1 %
C = 45,71	45,89 „
H = 2,37	2,74 „.

Die krystallisirte Säure schmilzt nicht im Krystallwasser; der Schmelzpunkt der trocknen Säure ist 246° (uncorr.) Wie die Säure selbst, so sind auch ihre Salze farblos; doch sind dieselben, namentlich wenn sie grössere Krystalle bilden, schwer ganz farblos zu erhalten, haben vielmehr meist eine schwach gelbe Farbe.

Das Natriumsalz krystallisirt wasserfrei in schönen, zolllangen, durchsichtigen, prismatischen Säulen.

Das Kaliumsalz ist dagegen in Wasser sehr leicht löslich und bildet mehr aus undeutlichen Krystallen bestehende Krusten, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O = 5,9$	5,6 %.

Das Baryumsalz krystallisirt in kleinen, glänzenden Krystallnädelchen, deren Zusammensetzung folgender Formel entspricht:

$$C_8H_3(NO_2)O_4 . Ba + 4H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O = 17,2$	17,5 %.

Das Calciumsalz bildet kleine, aus Nädelchen bestehende Krystallkörner von der Zusammensetzung:

$$C_8H_3(NO_2)O_4 . Ca + {}^1/_2H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$^1/_2H_2O = 3,4$	3,3 %
Ca = 16,0	16,0 „.

Digitized by Google

Das Magnesiumsalz ist etwas schwerer löslich in Wasser und krystallisirt in grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, welche 6 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$6H_2O = 31,6$	30,9 %.

Das Bleisalz scheidet sich aus dem Gemisch der concentrirten heissen Lösungen von dem Natriumsalz und von essigsaurem Blei beim Erkalten als weisser, körniger Niederschlag ab, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei ist.

Das Silbersalz wurde aus dem Natriumsalz durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat dargestellt, doch krystallisirt das Salz erst nach gehöriger Concentration aus, und zwar bildet es farblose, perlmutterglänzende, lichtbeständige, langgestreckte Plättchen, welche $7^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim schnellen Erhitzen zersetzt sich das Salz unter plötzlicher Verpuffung.

Berechnet:	Gefunden:
$7^1/_2H_2O = 24,1$	24,2 %—24,2 %
C = 22,5	22,3 %
H = 0,7	1,0 „.

Die Untersuchung der (4) Nitroisophtalsäure, Ueberführung in die Amido-, die Oxy- und die Chlor-, resp. Brom-Isophtalsäure, wird von Hrn. Hoffmann fortgesetzt. Desgleichen ist die Darstellung der dritten, der (2) Nitroisophtalsäure in meinem Laboratorium in Angriff genommen.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir bei der Untersuchung der Nitrometatoluylsäure, die aus dem (4) Nitroxylol durch Oxydation mit Chromsäure, resp. mit verdünnter Salpetersäure, entsteht, und für die wir den Schmelzpunkt zu 212° (uncorr.), also in Uebereinstimmung mit den Angaben von Beilstein und Kreussler[1]), fanden, in Betreff der Salze dieser Säure zu ganz anderen Beobachtungen, als die genannten Chemiker, gekommen sind. Die näheren Angaben hierüber sollen in einer besonderen Notiz mitgetheilt werden.

[1]) Ann. Chem. **144**, 172.

Digitized by Google

XIV. Zur Kenntniss des Orthokresols;

von

Ad. Claus und U. A. Jackson.

Unter den Abkömmlingen des o-Kresols findet sich in der chemischen Literatur als Monobromderivat ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Präparat aufgeführt, welches von Wroblevsky[1]) aus Brom-o-toluidin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten worden ist. Es muss auffallend erscheinen, dass ein Bromkresol intensiv gelb gefärbt sein soll, und in dieser Erwägung haben wir diesen Versuch wiederholt. Dabei hat sich denn in der That herausgestellt, dass die Angabe Wroblevsky's auf einem Irrthum beruht, dass das von ihm beschriebene gelbe Präparat nicht Monobromkresol, sondern ein nitrirtes Derivat desselben ist. Je nach der Art der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Parabromorthotoluidin entsteht diese Nitroverbindung neben Parabromorthokresol in grösserer oder geringerer Menge, und während man einerseits durch recht lebhafte Einwirkung eines grossen Ueberschusses von salpetriger Säure die Ausbeute an diesem Nitroprodukt zu einer fast quantitativen steigern kann, lässt sich andererseits nach unseren Erfahrungen seine Bildung auch durch noch so vorsichtiges Arbeiten mit der genau berechneten Menge Kaliumnitrits niemals ganz ausschliessen. Um die beiden Produkte von einander zu trennen, verfährt man am besten so, dass man das bei der Destillation der sauren Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf erhaltene gelbe, in der Regel theilweise im Kühler erstarrende Oel mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung aufnimmt und diese, die eine intensiv rothe Farbe angenommen hat, mit Aether ausschüttelt. Dabei geht nur das nicht nitrirte Bromkresol in die ätherische Lösung, während das Nitroprodukt unter Austreiben von Kohlensäure ein beständiges Natronsalz

[1]) Ann. Chem. 168, 165.

Digitized by Google

bildet. Aus der Lösung dieses Salzes fällt nach genügender Concentration verdünnte Salzsäure einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, welcher ein

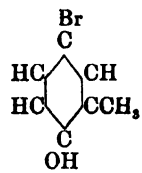
Mononitromonobrom-o-kresol ist. Bei der Sublimation liefert das Präcipitat schöne, goldglänzende Nadeln, welche bei 88° (uncorr.) schmelzen und alle von Wroblevsky für sein Brom-o-kresol angegebenen Eigenschaften haben. Die Analyse führte zu der Formel:

$$CH_3 . C_6H_2 . Br . NO_2 . OH.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 36,21	36,61 %
H = 2,58	2,64 „
Br = 34,48	34,4 „
N = 6,03	6,14 „.

Dieselbe Verbindung wird aus dem gleich zu beschreibenden p-Brom-o-kresol[1]) ausserordentlich leicht erhalten, wenn man die Auflösung des letzteren in Eisessig unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Salpetersäure behandelt; doch muss dabei sehr vorsichtig verfahren werden, da unter Eliminirung des Broms sonst nur das bei 85°—86° schmelzende o-p-Dinitro-o-kresol gebildet wird.

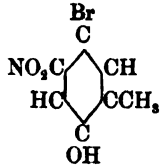
Während über die Stellung des Bromatoms, als paraständig zur Hydroxylgruppe, der doppelten Entstehungsart dieses Nitrobrom-o-kresols nach kein Zweifel ist, liegt die Frage nach der Stellung der Nitrogruppe anders. Im p-Brom-o-kresol



sollte man nach den gewöhnlichen Orientirungsregeln die Stelle 5 für die bestorientirte halten, da sie zur Methylgruppe para- zum Bromatom ortho-ständig ist, und nur die Hydroxylgruppe, als metaständig, ihr widerspricht; danach sollte man also für das Nitrobrom-o-kresol die Structur:

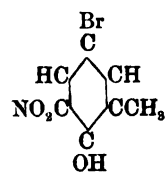
[1]) Bei allen Ortsbezeichnungen ist stets von der Hydroxylgruppe des o-Kresols ausgegangen und in allen derartigen Zahlenbezeichnungen ist stets OH = 1 angenommen.

Digitized by Google



ableiten. Dem gegenüber wurde aber die leichte Ueberführbarkeit dieser Verbindung in das Dinitro-o-kresol, dem wohl unweigerlich für die beiden Nitrogruppen die Stellen 4 und 6 im obigen Schema zugeschrieben werden müssen, keine einfache Erklärung finden können, denn die dazu nothwendige Annahme, dass, indem das Bromatom durch die Nitrogruppe verdrängt wird, zugleich die bereits vorhandene Nitrogruppe von ihrer Stelle 5 nach 6 wandere, darf nach unseren heutigen Kenntnissen keinen Anspruch auf irgend welche Wahrscheinlichkeit machen. Wir werden nun weiter unten noch mehrere Thatsachen anführen, die entschieden dafür sprechen, dass nicht nur beim Nitriren, sondern überhaupt beim weitern Substituiren des p-Brom-o-kresols die Stellung 6 besetzt wird, so dass also nicht immer die Anzahl der auf einen bestimmten Punkt orientirenden Substituenten für dessen Besetzung bei der weitergehenden Substitution massgebend ist — wie man wohl als natürlichste und nächstliegende Hypothese bis jetzt annehmen konnte —, sondern dass in diesem Fall ein Beispiel vorliegt dafür, dass die Hydroxylgruppe allein das gemeinsame Orientirungsstreben eines Bromatoms und einer Methylgruppe überwindet. Mit der längst bekannten Thatsache, dass Phenol beim Substituiren stets sofort die symmetrisch trisubstituirten Diorthoparaderivate bildet, steht das im schönsten Einklang.

Wir tragen hiernach kein Bedenken, die Verbindung als o-Nitro-p-brom-o-kresol der Structur:



zu bezeichnen. Auch die intensiv gelbe Farbe der Ver-

Digitized by Google

bindung, sowie ihre Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen weisen auf die Orthobeziehung zwischen Hydroxyl- und Nitro-Gruppe hin.

Das Natriumsalz: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{N}O_2 . \overset{1}{O}Na$ krystallisirt in schönen, granatrothen Prismen mit grünem Metallreflex, die in Wasser leicht, in Sodalösung schwer löslich sind, und dem Natriumsalz des o-Nitrophenols frappant ähnlich sind.

Baryum-, Blei- und Silber-Salz bilden flockig krystallinische, gelbrothe, in Wasser wenig lösliche Niederschläge.

Durch Kochen mit Zinnchlorür und conc. Salzsäure in alkoholischer Lösung wird die Nitroverbindung leicht reducirt zu:

o-Amido-p-brom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{N}H_2 . OH$. Dasselbe bildet aus ätherischer Lösung eine weisse, krystallinische Masse, die sich rasch bräunt, und leicht zu farblosen Krystallnadeln sublimirt, welche bei 110° (uncorr.) schmelzen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserfreien, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen, glänzenden, farblosen Blättern; die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung. Die Säurebestimmung liess finden:

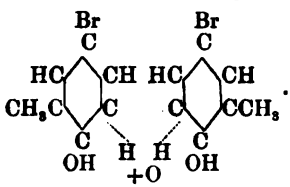
Berechnet:	Gefunden:
HCl = 14,8	14,4 %.

p-Brom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{1}{O}H$. Ausser auf die oben beschriebene Weise aus dem p-Brom-o-toluidin kann diese Verbindung auch durch directe Bromirung aus dem o-Kresol dargestellt werden. Dazu ist es nöthig, dass das Kresol in Chloroform gelöst, und dieser abgekühlten Lösung nach Zusatz von etwa $^1/_{10}$ Gewicht Eisendraht die genau berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, vorsichtig tropfenweise zugegeben wird. Das Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es bildet sowohl beim Krystallisiren aus heisser wässriger, oder aus weingeistiger Lösung, als auch beim Sublimiren lange, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt scharf bei 64° (uncorr.) liegt, und die bei 235° (uncorr.) sieden.

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,92	44,84 %
H = 3,74	3,80 „
Br = 42,78	42,65 „

Das p-Brom-o-kresol hat kaum saure Eigenschaften; es vermag nicht, beständige Salze zu bilden, löst sich, wie schon erwähnt, in Sodalösung, ohne Kohlensäure zu entwickeln, auf und wird dieser Lösung durch Aether oder Chloroform entzogen. Durch Oxydation mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure wird das p-Chlor-o-kresol nicht, wie man erwarten könnte, in Toluchinon übergeführt, vielmehr entsteht bei dieser Reaction ein von uns noch nicht untersuchtes, bräunliches Oel, das allmählich krystallinisch zu erstarren scheint. Aller Voraussicht nach ist dieses Produkt ein Dibromdikresol oder ein demselben nahe stehendes Derivat, welches dadurch entstanden ist, dass sich in diesem Falle, so lange noch ein dem Hydroxyl orthoständiges Wasserstoffatom am Benzolkern vorhanden ist, die Oxydation auf dieses zunächst wirft, und eine Condensation zweier Bromkresolmoleküle zu einem Diphenylderivat etwa der folgenden Zusammensetzung unter Wasserbildung bewirkt:



Auch durch die Kalischmelze wird aus dem p-Brom-o-kresol nicht Hydrotoluchinon gebildet; wir konnten bei dieser Reaction überhaupt kein greifbares Produkt erhalten.

Durch Behandeln des p-Brom-o-kresols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht leicht eine Sulfonsäure, die wir auch auf anderem Wege erhalten haben, und von der noch weiter unten die Rede sein wird.

---

o-p-Dibrom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{B}r . OH$ ist das schon früher von Werner[1]) dargestellte, beim Behandeln

[1]) Bull. 46, 278.

Digitized by Google

von o-Kresol mit Bromwasser entstehende Produkt. Man erhält es auch, wenn man o-Kresol mit 2 Mol., oder das eben beschriebene p-Brom-o-kresol mit 1 Mol., Brom in Eisessiglösung bei Gegenwart von etwas Eisen bromirt. Der Schmelzpunkt der mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, in langen, glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirenden Verbindung ist, genau wie Werner angiebt, 57° (uncorr.)

Es ist in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,57	31,46 %
H = 2,25	2,47 „
Br = 60,15	59,86 „.

Im auffallenden Gegensatz zum p-Brom-o-kresol wird dieses o-p-Dibrom-o-kresol durch Chromsäure ausserordentlich leicht zu Chinon oxydirt. Wendet man hierbei absoluten Eisessig[1]) an, so erhält man ein Gemisch von verschiedenen — einfach-, zweifach- und dreifachgebromten — Toluchinonen; führt man aber die Oxydation in Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt ist, am besten so, dass man die Chromsäure in wässriger Lösung zusetzt, aus, so entsteht glatt Monobromtoluchinon, und zwar

m-Bromtoluchinon der Formel[2]): $\overset{1}{C}H_3.C_6H_2.\overset{3}{B}r.\overset{2}{O}.\overset{5}{O}.$

Dieses fällt aus der wässrigen Oxydationslösung als gelber, flockiger Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Aether zu schönen, reingelben, prismatischen Krystallen, durch Sublimation zu gelben, langen Nadeln führt, deren Schmelzpunkt 93° (uncorr.) ist.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 39,8	39,9 %.

Das gleiche m-Bromtoluchinon, welches in Wasser nur wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich ist, wird auch aus der weiter unten zu beschreibenden,

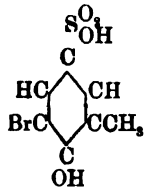
---

[1]) Vergl. Claus u. Schweitzer, Ber. 19, 928.

[2]) In diesem Toluchinon ist natürlich für die Ortsbezeichnung von der Methylgruppe ausgegangen, und die von dieser eingenommene Stelle bei der Zahlenbezeichnung als 1 gesetzt.

Digitized by Google

aus der o-Kresol-p-sulfonsäure durch Bromiren entstehenden, Brom-o-kresol-p-sulfonsäure bei der gleichen Oxydation mit Chromsäure erhalten. Da in dieser Bromsulfonsäure wohl unzweifelhaft das Bromatom in Metastellung zur Sulfon-, also in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, gemäss folgendem Schema:



getreten ist, so folgt daraus mit Bestimmtheit die Metastellung des Bromatoms zur Methylgruppe in unserm Monobromtoluchinon. Und damit ist denn auch der Beweis für die Constitution des Dibrom-o-kresols als o-p-Dibrom-o-kresol geliefert. Aber auch die Thatsache, dass dieses Dibromkresol sich bei der Oxydation in ganz anderer Weise verhält, wie das Monobromkresol, spricht unter Zugrundelegung der für die Oxydation des letzteren oben gegebenen Erklärung (S. 325) direct dafür, dass das zweite Bromatom im Dibrom-o-kresol die Stellung 6, d. h. die Orthostellung zur Hydroxylgruppe, eingenommen hat. Denn damit ist das Wasserstoffatom entfernt, welches im p-Brom-o-kresol die Oxydation auf sich zieht, und so erklärt es sich von selbst, warum beim Dibrom-o-kresol so glatt die Oxydation zum Chinon erfolgt.

Metabromtoluhydrochinon: $\overset{1}{C}H_3.C_6H_2.\overset{3}{B}r.\overset{2}{O}H.\overset{5}{O}H$, wird leicht erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Chinons so lange mit salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung schüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Die Verbindung bildet glänzende, weisse Krystallblättchen, welche bei 112° (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform etc. sehr leicht, aber auch in Wasser löslich sind. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht entstehende Acetylverbindung schmilzt bei 57° (uncorr.)

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure wird das Dibromkresol unter Entwicklung bromhaltiger Dämpfe

Digitized by Google

gelöst und dadurch in das bei 85°—86° schmelzende o-p-Dinitro-o-kresol übergeführt: Eine Reaction, die auch wohl zu Gunsten der Orthoparastellung für die beiden Bromatome im Dibrom-o-kresol aufgefasst werden darf, da man andernfalls annehmen müsste, dass die eine Nitrogruppe direct an die Stelle des von ihm verdrängten Bromatoms, die zweite Nitrogruppe aber an eine andere Stelle träte, als die ist, welche das von ihr verdrängte Bromatom einnahm.

o-Chlor-p-brom-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3.CH_2.\overset{6}{C}l.\overset{4}{B}r.\overset{1}{O}H$. Wird durch vorsichtiges Einleiten der berechneten Menge, aus Kaliumpermanganat und Salzsäure bereiteten, Chlors in die kalt gehaltene Eisessiglösung von p-Brom-o-kresol erhalten. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 48° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
Cl + Br = 52,14	52,80 %.

Durch Oxydation mit Chromsäure in der oben (S. 326) beschriebenen Weise entsteht in guter Ausbeute:

m-Chlortoluchinon: $\overset{1}{C}H_3.C_6H_2.\overset{3}{C}l.\overset{2}{O}.\overset{5}{O}$. Dasselbe krystallisirt in schönen, gelben, prismatischen Nadeln, die bei 90° (uncorr.) schmelzen. Das aus ihnen erhaltene m-Chlortoluhydrochinon bildet farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 115° (uncorr.) liegt. Wie vorauszusehen war, ist dieses Chlortoluchinon identisch mit der von Claus und Schweitzer aus dem Dichlor-o-kresol erhaltenen Verbindung, und mit diesem Nachweis ist denn auch die Frage nach der Constitution des Dichlor-o-kresols direct entschieden zu Gunsten der von Claus und Schweitzer (a. a. O. S. 929) aufgestellten Formel III.

p-Chlor-o-kresol: $\overset{2}{C}H_3.C_6H_3.\overset{4}{C}l.OH$. Diese Verbindung wird nur erhalten, wenn man langsam die genau berechnete Menge Chlor in die gut gekühlte Eisessiglösung des o-Kresols, der etwas Eisen zugegeben ist, einleitet. Man erhält sie als ein lange flüssig bleibendes, nur schwierig krystallisirendes Oel. Die durch vorsichtige Sublimation erhaltenen Krystalle schmelzen bei 33° (uncorr.) und sieden

Digitized by Google

bei 220° (uncorr.) Die von uns in nicht sehr grosser Menge dargestellte Verbindung war nicht ganz rein.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,90	24,27 %.

Wir haben sie zur weiteren Charakterisirung in Eisessiglösung mit einem Mol. Brom behandelt und aus dem dadurch erhaltenen o-Brom-p-chlor-o-kresol durch Oxydation mit Chromsäure das m-Bromtoluchinon vom Schmelzp. 93° erhalten.

Sulfonsäuren des o-Kresols.

Bevor wir die zwei oben beschriebenen Darstellungsmethoden des p-Brom-o-kresols aufgefunden hatten, beabsichtigten wir, zu versuchen, ob sich von den Sulfonsäuren aus durch Umsetzung mit Brom die einfach gebromten Derivate des o-Kresols gewinnen liessen. Ueber o-Kresolsulfonsäuren verschiedenen Ursprungs liegt eine ganze Reihe von Angaben[1]) vor, die jedoch im Ganzen recht wenig Einblick in die Beziehungen derselben gewähren, und auch die neueste Mittheilung[2]) Hantke's dürfte wohl kaum dazu beigetragen haben, einen klareren Einblick in die Verhältnisse dieser Säuren gewinnen zu lassen. Denn nach Hantke werden beim Sulfoniren des o-Kresols zwei Sulfonsäuren erhalten, von denen die eine, namentlich in der Wärme sich bildende, die Sulfongruppe in der Metastellung zum Hydroxylrest enthalten soll, während die zweite Sulfonsäure, die nur beim Sulfoniren in der Kälte erhalten werden kann, Sulfon- und Hydroxyl-Gruppe zu einander in Parastellung stehend haben und durch Erhitzen leicht in die erstere übergehen soll. Muss schon vom rein theoretischen Gesichtspunkt aus diese Auffassung der Stellungsbeziehungen zwischen Hydroxyl- und Sulfon-Gruppe gegenüber dem, was sonst über die Substitutionsvorgänge bei aromatischen Hydroxylverbindungen beobachtet, und man kann wohl sagen, als festgestellt zu betrachten ist, in hohem Grade auffallend

---

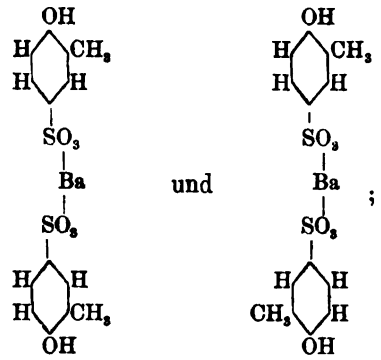
[1]) V. Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 2. Aufl. 2, 544.
[2]) Ber. 20, 3210.

Digitized by Google

erscheinen, so haben in der That auch unsere Untersuchungen uns zu ganz anderen Resultaten, die in jeder Hinsicht von den Angaben Hantke's abweichen, geführt.

Wenn man o-Kresol mit dem $1^1/_2$ fachen Gewicht Schwefelsäurehydrat, oder auch englischer Schwefelsäure 8—10 Stunden auf dem Wasserbad etwa auf 90° erhitzt so ist die Sulfonirung eine vollständige. Stellt man aus dem mit Wasser verdünnten Reactionsprodukt das Baryumsalz dar, so erhält man dasselbe je nach Umständen in zwei verschiedenen Formen; dampft man nämlich die neutrale Salzlösung schnell ziemlich weit ein, so erstarrt auf dem Wasserbad die concentrirte Lösung zu einer vollständig amorphen. halbdurchsichtigen, gummiartigen Masse, lässt man aber die Lösung, ohne sie heiss einzudampfen, langsam eindunsten, so erhält man das Salz in deutlichen, glasglänzenden Krystallblättchen, und dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man das amorphe Salz in wenig lauwarmem Wasser löst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation eindunsten lässt. Umgekehrt gehen die Krystalle wieder in die amorphe Form über, wenn man ihre wässrige Lösung rasch zur nöthigen Concentration eindampft. Löst man diese gummiartige Form des Barytsalzes in kaltem Wasser auf, so bleiben immer allerdings recht geringe Mengen kleiner Körner ungelöst zurück, die durch Zersetzung einer entsprechenden Menge des Baryumsalzes beim Eindampfen immer wieder zu entstehen scheinen. Soweit wir dies Produkt bis jetzt untersuchen konnten, scheint es ein basisches Salz zu sein, und man dürfte daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass nur durch seine Bildung das Auftreten der gummiartigen Form bedingt ist, dass also diese Form nicht in dimorphistischem Sinn dem reinen Salz zukommt, sondern nur durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird. Allerdings würde man auch für das Auftreten dieses Baryumsalzes in reinem Zustande in zwei verschiedenen Modifikationen eine, namentlich für die Anhänger der, lokale Beziehungen in den Strukturformeln verfolgenden, Theorie willkommene Erklärung geben können, wie es die beiden folgenden Schemata ausdrücken:

Digitized by Google



Allein vor der Hand haben doch diese Lokalspeculationen noch zu wenig sichern factischen Hintergrund, als dass ich mich zu ihren Verehrern bekennen möchte; mir erscheint daher die erstere Auffassung vor der Hand die plausiblerere; aber ich werde die Untersuchung dieses Gegenstandes jedenfalls fortsetzen lassen. Mag sich aber nun diese Frage entscheiden, wie sie will, jedenfalls ist durch die Thatsache, dass sich die beiden Formen beliebig in einander überführen lassen, bewiesen, dass ihnen beiden dieselbe Säure zu Grunde liegt. Und dass das in der That so ist, dafür können wir die weiteren ebenso sichern Belege anführen, dass nämlich einmal beide Formen des Baryumsalzes beim Umsetzen mit der berechneten Menge Kaliumsulfat dasselbe, durch seine Form sehr gut charakterisirte, gleich zu beschreibende Kaliumsalz bilden, und zweitens dass sie beide bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in reichlicher Ausbeute Toluchinon vom Schmelzpunkt 69°, in den charakteristischen, rhombischen Blättchen krystallisirend, liefern.

Mit dieser letzteren Reaction ist dann aber weiter, wie mir scheint, über jeden Zweifel erhaben nachgewiesen, dass diese, beim Sulfoniren in höherer Temperatur entstehende, also in höherer Temperatur beständige Sulfonsäure die der Phenol-p-sulfonsäure entsprechende Kresolsulfonsäure, also die

o-Kresol-p-sulfonsäure: $C\overset{2}{H}_3.C_6H_3.O\overset{1}{H}.S\overset{4}{O}_3H$ ist, wie man es auch nach den Orientirungsregeln a priori er-

Digitized by Google

warten musste. Die aus dem Baryumsalz durch Titration abgeschiedene freie Säure bildet beim Eindunsten ihrer concentrirten Lösung im Exsiccator eine strahlig krystallinische Masse, die an feuchter Luft rasch wieder zerfliesst.

Von den Salzen besonders charakteristisch ist, wie erwähnt:

Das Kaliumsalz: $C\overset{2}{H}_3 . C_6H_3 . \overset{1}{O}H . S\overset{4}{O}_3K + 2H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 13{,}7$	13,7 %
$K = 17{,}2$	16,7 „.

Es krystallisirt in grossen, farblosen, glänzenden, flachen Prismen, deren krystallographische Bestimmung Hr. v. Kraatz auszuführen die Güte hatte.

Krystallsystem: monosymmetrisch

$a : b : c := 0{,}8920 : 1 : 1{,}5384$

$\beta = 91° 47'$

Beobachtete Formen (Siehe Figur): c = (001)
o P, r = (101) — P ∞, m = (110) ∞ P.

Bis 1 Cm. grosse, nach c = (001) tafelförmige, wasserhelle Krystalle:

m : m : = (110) : (110)	Gem.	*83° 26′	Ber.	—
m : c : = (110) : (001)	„	*88° 40′	„	—
m : r : = (110) : (101)	„	*61° 14′	„	—
r : c : = (101) : (001)	„	50° 10′	„	50°.

Die Schwingungsrichtungen auf c = (001) sind parallel und senkrecht zur Kante c r. Auf c ist das Lemniscaten-System zwischen zwei optischen Axen sichtbar.

Das Barymsalz in der krystallisirten Form bildet glasglänzende, blättrige Krystalle, die wasserfrei sind.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 26,8	26,6 %.

Die anderen Salze, von denen namentlich noch das Kupfer- und Nickelsalz sehr schön und charakteristisch krystallisiren, werden ebenfalls eingehender untersucht.

Behandelt man die o-Kresol-p-sulfonsäure mit rauchender Salpetersäure, so entsteht o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86°. Ob auch die entsprechende Nitrosulfonsäure, etwa durch vorsichtiges Nitriren in Eisessiglösung, erhalten werden kann, ist noch festzustellen.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der freien Säure entsteht unter Ausscheidung von Schwefelsäure das oben beschriebene Dibrom-o-kresol vom Schmelzp. 57° (uncorr.); doch lässt sich auch, namentlich beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Brom, leicht die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure darstellen, die weiter unten beschrieben wird.

Behandelt man o-Kresol in der Kälte, unter möglichster Vermeidung einer jeden Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure, so erhält man neben der eben beschriebenen p-Sulfonsäure noch eine zweite Kresolsulfonsäure, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes in Wasser von der ersteren leicht getrennt werden kann. Diese zweite Säure, deren eingehendere Untersuchung wir uns jedoch noch vorbehalten müssen, ist nach Allem anzusprechen als:

o-Kresol-o-sulfonsäure: $C\overset{2}{H}_3 . C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{6}{S}O_3H$. Sie krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nädelchen; giebt bei der Oxydation mit Chromsäure nicht Toluchinon, wird durch rauchende Salpetersäure ebenfalls in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86° übergeführt und liefert endlich bei der Behandlung mit Brom je nachdem entweder das o-p-Dibrom-o-kresol vom Schmelzp. 57°, oder p-Brom-o-kresol-o-sulfonsäure, die noch weiter unten erwähnt wird.

Das o-kresol-o-sulfonsaure Baryum bildet in Wasser recht schwer lösliche, glänzende Krystallblättchen, die Krystallwasser nicht enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 26,8	26,74 %.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen, dünnen, meist concentrisch gruppirten, durchsichtigen Blättchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten 1—$1^1/_2$ Mol. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$1^1/_2 H_2O$ = 10,6	9,8 %
K = 17,25	17,52 „.

Kupfer- und Nickelsalz liefern nur undeutlich krystallinische Massen.

Wie sich den beiden beschriebenen Säuren gegenüber

Digitized by Google

die übrigen in unserer Literatur aufgeführten o-Kresol-sulfonsäuren stellen, das muss noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ich habe, um dieser Frage näher zu treten, sowohl die Sulfonirung des o-Toluidins, wie die des o-Nitrotoluols in grösserem Massstab in Angriff nehmen lassen, und beabsichtige, die dabei erhaltenen Sulfonsäuren sämmtlich in die entsprechenden o-Kresolsulfonsäuren überführen und diese genauer untersuchen zu lassen.

Durch Behandeln des o-Kresols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad bis zur anfangenden Entwicklung von schwefliger Säure erhält man eine Disulfonsäure, aller Wahrscheinlichkeit nach die

o-Kresol-o-p-disulfonsäure: $C\overset{2}{H}_3.C_6H_2.\overset{1}{O}H.(\overset{6}{S}O_3\overset{4}{H})_2$.

Die Lösung dieser Säure dampft zu einem nichtkrystallisirbaren Syrup ein. Dagegen werden die Salze meist schön krystallisirt erhalten.

Das Kaliumsalz krystallisirt in kurzen, flächenreichen, gut ausgebildeten Prismen, die folgender Formel entsprechen:

$$CH_3 . C_6H_2 . OH . (SO_3K)_2 + 2H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 10{,}2$	9,6 %
$K = 22{,}6$	22,9 „ .

Das Baryumsalz bildet warzige Aggregate, die wasserfrei sind.

Das Kupfersalz, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in schönen, blaugrünen Tafeln.

Das Bleisalz, ebenfalls in Wasser leicht löslich, bildet meist concentrisch gruppirte prismatische Krystalle.

o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure:

$$\overset{2}{C}H_3 . C_6H_2 . \overset{6}{B}r . \overset{1}{O}H . \overset{4}{S}O_3H,$$

entsteht am einfachsten, wenn man in die wässrige Lösung des Kalisalzes der o-Kresol-p-sulfonsäure die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung tropfenweise unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung einträgt. Nachdem man nach beendigter Reaction durch Ausschütteln mit Aether die geringen Mengen Dibromkresol, die gar leicht entstehen, entfernt hat, erhält man aus der concentrirten Lösung das Kalisalz leicht rein. Versetzt man die heisse Lösung des Kalisalzes mit der entsprechenden Menge Chlorbaryumlösung, so krystallisirt das Baryumsalz beim Erkalten rein aus. Die aus diesem abgeschiedene freie Säure ist in Wasser leicht löslich und bildet beim Eindunsten ihrer wässrigen Lösungen eine krystallinisch blättrige Masse, welche nach dem Abpressen bei 95° (uncorr.) im Krystallwasser schmilzt. Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

Digitized by Google

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,46	31,20 %
H = 2,62	2,71 „.

Das Kaliumsalz bildet ziemlich leicht lösliche, farblose, prismatische Krystalle, die 1 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O$ = 5,6	5,5 %
K = 12,78	12,78 „.

Das Baryumsalz, auf die oben erwähnte Weise dargestellt, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die in Wasser schwer löslich und nach folgender Formel zusammengesetzt sind:

$$(CH_3 . C_6H_2 . Br . OH . SO_3)_2 . Ba + 2^1/_2 H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:
$2^1/_2 H_2O$ = 6,2	6,3 %
Ba = 20,47	20,42 „
Br = 23,91	24,09 „ .

Das Calciumsalz bildet leicht lösliche, seideglänzende, farblose Nadeln, die 3 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$ = 11,2	11,8 %
Ca = 6,99	6,64 „.

Das Kupfersalz bildet leicht lösliche, schön blassgrüne Blättchen.

Das Bleisalz krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden, aus prismatischen Säulen gebildeten, fächerförmigen Aggregaten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$ = 6,8	7,2 %.

Auch das Silbersalz kann aus Wasser umkrystallisirt werden und bildet glänzende, farblose, jedoch ziemlich lichtempfindliche prismatische Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O$ = 4,5	4,3 %
Ag = 28,8	28,2 „.

Die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure wird durch Oxydation mit Chromsäure in das schon mehrfach erwähnte m-Bromtoluchinon vom Schmelzp. 93° übergeführt, dessen Constitution eben durch diese Bildungsweise sicher nachgewiesen ist, da man an der Constitution der durch Bromiren von o-Kresol-p-sulfonsäure gebildeten o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure, eben dieser Bildungsweise wegen, nicht zweifeln kann.

Unter der Einwirkung von rauchender Salpetersäure geht die o-Brom-o-kresol-p-sulfonsäure glatt in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzpunkt 86° über.

Digitized by Google

p-Brom-o-kresol-o-sulfonsäure. Lässt man auf das Kalisalz der zweiten, als o-Kresol-o-sulfonsäure beschriebenen Säure in der oben angegebenen[1]) vorsichtigen Weise 1 Mol. Brom einwirken, so gelingt es, einfach ein Bromatom einzuführen. Aus der einigermassen concentrirten Lösung des Reactionsproduktes krystallisirt direct das Kalisalz der bromirten Säure in glänzenden Krystallschuppen aus. Dieselben sind in kaltem Wasser wenig löslich und enthalten kein Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
K = 17,26	17,10 %.

Die diesem Kalisalz zu Grunde liegende gebromte Säure ist allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der oben (S. 325) erwähnten, von uns durch Sulfoniren des p-Brom-o-kresols erhaltenen Bromkresolsulfonsäure; und damit ist der Beweis geliefert, dass beim Bromiren der o-Kresol-o-sulfonsäure das eintretende Bromatom der Hydroxylgruppe gegenüber die Parastellung, die zugleich die Metastellung gegenüber der Sulfongruppe ist, einnimmt.

Indem wir uns die ausführlicheren Mittheilungen über diese Brom-o-kresol-sulfonsäure bis zur Beendigung der eingehenderen Untersuchung vorbehalten, sei hier nur hervorgehoben, dass diese Säure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure ebenfalls in o-p-Dinitro-o-kresol vom Schmelzp. 86° übergeführt wird, dass dagegen die Oxydation mit Chromsäure nicht zu einem Chinon führt, vielmehr unter Entwicklung von Brom und Bildung von Schwefelsäure eine tiefer gehende Zersetzung veranlasst.

Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

I. Dimolekulares Cyanäthyl: $C_6H_{10}N_2$;

von

E. von Meyer.

Vor einigen Monaten habe ich über die Entstehung einer dem Cyanäthyl polymeren Verbindung aus letzterem kurz berichtet.[2]) Die Frage über die Molekulargrösse und

[1]) Siehe S. 324.

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 411. In dem letzten, mir jetzt zugekommenen Hefte des Bulletin de la soc. chim. (vom 5. September 1888) findet sich zu einem recht unvollständigen Referate über meine eben

Digitized by Google

Constitution derselben wurde damals unberührt gelassen; jetzt sind die Versuche soweit gediehen, dass darüber, sowie über die Bildungsweise des neuen Körpers einige Klarheit gewonnen ist.

Zur Gewinnung desselben fügt man zu einer Lösung von Cyanäthyl (30 Grm.) in der gleichen Menge absolutem Aether schnell Natrium (etwa 6—7 Grm.) in kleinen Stücken. Die Reaction beginnt sehr bald unter Bildung eines weissen, pulverigen Niederschlages und Entweichen von Gas (Aethan). Durch Umschütteln sorgt man thunlichst dafür, dass die Fällung nicht zu fest die Natriumstücke umkleide. Hört die ätherische Lösung zu sieden auf, so erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, saugt sodann den Niederschlag ab und trägt denselben, nach dem Auswaschen mit nicht zu viel Aether, in Wasser ein. Hierbei löst er sich zum Theil unter gleichzeitigem Abscheiden eines Oeles, welches, mit der stark alkalischen Flüssigkeit zusammenstehend, allmählich. in der Kälte ziemlich bald, bei Sommerwärme erst nach Tagen, zu prachtvollen Krystallen von tafelförmigem Habitus erstarrt. Durch Auswaschen der zerkleinerten Krystalle mit kaltem Wasser, Abpressen und Trocknen im Exsiccator erhält man die Verbindung rein. — Auch durch Ausschütteln des durch Wasser zerlegten Produktes mit Aether und Verdunsten dieses, gewinnt man leicht dieselbe. Das Krystallisiren der lange, namentlich in Folge anhaftenden Aethers flüssig bleibenden Substanz wird durch Einbringen eines Krystalles sehr beschleunigt.

---

citirte Mittheilung folgende Note: *„Les faits indiqués dans ce mémoire sont identiques à ceux, que MM. Hanriot et Bouveault ont annoncés à la Société chimique* (Bull. 49, 242), *et qu'ils ont étendus depuis à d'autres nitriles"*.

Statt, wie ich fürchtete, auf eine von mir übersehene Arbeit der genannten Chemiker zu stossen, fand ich an der angezogenen Stelle eine kurze Bemerkung, welche in dem „Extrait des Procès-verbaux" enthalten ist. Darin wird auf ein Natriumcyanäthyl hingewiesen, dessen Entstehung schon vor 8 Jahren von mir wahrscheinlich gemacht war (dies. Journ. [2] 22, 364). Ferner ist gesagt, dass „bei niederer Temperatur durch Einwirkung von Natrium auf Propionitril sich ein basischer Körper bildet, welcher bei 48° schmilzt". Derselbe könnte nach seinem Schmelzpunkt mit dem oben beschriebenen dimolekularen Cyanäthyl identisch sein und ist es vielleicht; jedoch kann letzteres sicherlich nicht als Base bezeichnet werden.

Dass ich diese Notiz übersehen habe, ist gewiss verzeihlich; denn die *Extraits* etc. pflegen wohl die Meisten nicht zu lesen. Meine oben mitgetheilten Versuche waren im Juli abgeschlossen; schon damals wurde darüber berichtet (in der Sitzung der hies. chem. Gesellschaft vom 23. Juli). Inzwischen ist das Referat über einen gelegentlich der letzten Naturforscher-Versammlung zu Cöln gehaltenen Vortrag in der Chemiker-Zeitung erschienen.

Digitized by Google

Die oben beschriebene Wechselwirkung zwischen Cyanäthyl und Natrium verläuft, wie durch quantitative Versuche festgestellt ist, folgendermassen: 1 Atom Na entzieht einem Mol. Cyanäthyl das Cyan, ein zweites At. Natrium bildet Natriumcyanäthyl, während der dabei freiwerdende Wasserstoff mit dem Aethyl des ersten Mol. Cyanäthyl zu Aethan zusammentritt. Das Natriumcyanäthyl besteht aber nur vorübergehend; es vereinigt sich mit einem weiteren Mol. Cyanäthyl zu dem Natriumderivat der neuen Verbindung. Folgende Gleichungen erläutern diese Vorgänge:

I. $$\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5CN \\ C_2H_5CN \end{matrix} = \begin{matrix} NaCN + C_2H_5 . H \\ + C_2H_4NaCN \end{matrix},$$

II. $$\underbrace{C_2H_4NaCN}_{\text{Natrium-cyanäthyl.}} + C_2H_5CN = C_6H_9NaN_2.$$

Dass das Natrium, welches in Reaction tritt, sich zur Hälfte als Cyannatrium in dem Produkte findet, wurde durch Bestimmung des Cyan- und des Gesammt-Natriumgehaltes in aliquoten Theilen der wässrigen Lösung bestimmt:

Eine beliebige Menge des weissen, ätherfeuchten Produktes wurde in Wasser eingetragen, die eine Hälfte der Lösung mit Salzsäure, sodann mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand (Na_2SO_4) geglüht und gewogen. Die andere Hälfte, mit Silbersolution, sodann mit Salpetersäure versetzt, gab Cyansilber. — So wurden bei einem Versuche erhalten: 1,088 Grm. Na_2SO_4 und 0,9928 Grm. AgCN, entsprechend 0,353 Grm. Na und 0,172 Grm. Na, also im Verhältniss 2,05 : 1, bei einem zweiten Versuche 0,3676 Grm. Na_2SO_4 und 0,3509 Grm. AgCN, entsprechend 0,1191 Grm. Na und 0,0602 Grm. Na = 1,98 : 1.

Die Ausbeute an der polymeren Verbindung $C_6H_{10}N_2$ steht ebenfalls im Einklange mit jener Annahme des Verlaufes der obigen Reaction; denn bei Anwendung genügender Mengen Cyanäthyl wurde die 2,1—2,3 fache Menge der Polymeren im Verhältniss zum verbrauchten Natrium gewonnen (berechnet auf 1 Thl. Na 2,38 Thle. $C_6H_{10}N_2$).

Die neue Verbindung schmilzt bei 47°—48°, wird aber vor dem Schmelzen weich und durchscheinend. Sie lässt sich fast unzersetzt destilliren; ihre Siedetemperatur wurde bei 257°—258° (uncorrigirt) beobachtet. In Wasser löst sie sich wenig, erleidet aber in der Wärme damit eine eigenthümliche Zersetzung; von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen. Die Analysen ergaben ihre atomistische Zusammensetzung gleich der des Cyanäthyls.

0,1737 Grm. lieferten durch Verbrennung 0,4181 Grm. CO_2 = 65,5°, und 0,144 H_2O = 9,18% H.

0,1625 Grm. gaben 35,3 Ccm. N bei 11° und 751 Mm. Druck = 25,63% N.

Digitized by Google

0,2229 Grm. lieferten 48 Ccm. N bei 11° und 755 Mm. Druck = 25,5 % N.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_3	65,46 %	65,5 %	—	—
H_5	9,09 „	9,18 „	—	—
N	25,45 „	—	25,63 %	25,5 %

Die Bestimmung der Dampfdichte und namentlich das chemische Verhalten der Verbindung lassen keinen Zweifel daran aufkommen, dass dieselbe das doppelte Molekulargewicht des Cyanäthyls besitzt.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Verfahren im Diphenylamindampf bestimmt. 0,0892 Grm. verdrängten 20,0 Ccm. Luft (bei 19° und 756 Mm. Druck); daraus berechnet sich die Dichte zu 3,8, das Molekulargewicht zu 109,7. Berechnet 110,0.

Nach Raoult's Methode, aus der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungsmitteln das Molekulargewicht abzuleiten, werden etwas höhere Werthe erhalten, welche aber dem berechneten ziemlich nahe kommen.

Das chemische Verhalten der polymeren Verbindung bestätigte nicht nur jene Molekulargrösse derselben, sondern lieferte auch den Schlüssel zur Deutung ihrer chemischen Constitution.

Durch starkes Erhitzen des Körpers über seine Siedetemperatur zerlegt er sich nahezu vollständig in 2 Mol. Cyanäthyl. Diese Rückverwandlung war nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 330°—340° eingetreten: das Produkt hatte den Siedepunkt des Cyanäthyls.

Mit Säuren erleidet die polymere Verbindung eine eigenthümliche Zersetzung. Schüttelt man sie mit concentrirter Salzsäure, so löst sie sich, aber unter deutlicher Erwärmung scheidet sich sehr bald reichlich Chlorammonium neben einem Oele ab. Verdünnte Säuren wirken ganz ähnlich. In der Kälte wird nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak eliminirt, die andere ist in jenem Oele enthalten. Dasselbe geht mit Wasserdämpfen aus der schwach sauren Flüssigkeit neben einem, ammoniakalische Silberlösung stark reducirenden Körper über, welcher noch nicht näher untersucht ist; es besitzt einen eigenthümlichen, ätherisch-süsslichen Geruch, lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; die Hauptmenge geht zwischen 185° und 191° über. Entzieht man dieses Oel der verdünnten schwefelsauren Lösung mit Aether, schüttelt diesen zur Entfernung von ebenfalls entstandener Propionsäure und etwas Blausäure mit Sodalösung und trocknet dann mit Kalk, so erhält man durch Verdunsten des Aethers das Oel genügend rein. Dasselbe

Digitized by Google

ist aus dem ursprünglichen Körper dadurch entstanden, dass an Stelle von Imid (NH) Sauerstoff getreten ist:

$$C_6H_{10}N_2 + H_2O = H_3N + C_6H_9NO.$$

0,1921 Grm. desselben gaben 20,9 Ccm. N bei 17° und 752 Mm. Druck = 12,7 % N; berechnet 12,61 %.

Ebenso leicht, wie diese Verbindung aus dem dimolekularen Cyanäthyl hervorgeht, lässt sie sich in dieses zurückverwandeln, und zwar durch Behandeln mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak, welches dieselbe zuerst löst; nach einigem Stehen hat sich wieder ein Oel abgeschieden, welches mit Aether aufgenommen wurde; durch Trocknen desselben mit Kalk und Verdunsten erhält man die charakteristischen Krystalle der Verbindung $C_6H_{10}N_2$; der Schmelzpunkt lag etwas tiefer: 44°—45°.

0,1791 Grm. lieferten 39,3 Ccm. N bei 16° und 757 Mm. Druck = 25,5 % berechn. 25,46 %.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich ein ziemlich sicherer Schluss auf die Constitution beider Körper ziehen. Das dimolekulare Cyanäthyl kann als α-Imidopropionylcyanäthyl: $\begin{matrix} C_2H_5C(NH) \\ \dot{C}H(CH_3).CN \end{matrix}$, das mit Säuren daraus entstehende Oel als α-Propionylcyanäthyl oder α-Cyandiäthylketon:

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3).CN \end{matrix}$$

betrachtet werden. Das weitere Verhalten dieser Verbindungen ist mit dieser Auffassung im Einklange, auch die Bildungsweise der ersteren aus Cyanäthyl ausserordentlich einfach zu erklären.

Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° kurze Zeit erhitzt, erfährt das Imidopropionylcyanäthyl, resp. das zuerst daraus entstandene Propionylcyanäthyl, grösstentheils Zersetzung in Ammoniak, Kohlensäure und Diäthylketon. Man kann annehmen, dass vorübergehend α-Propionylpropionsäure erzeugt wird, welche, analog der Acetessigsäure, die eben erwähnte Spaltung erfährt:

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix} + 2H_2O = H_3N + \begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)COOH \end{matrix} = CO_2 + C_2H_5CO.C_2H_5.$$

Der Inhalt des unter starkem Druck sich öffnenden Rohres wurde mit Aether, dieser sodann mit Sodalösung ausgeschüttelt; das nach dem Verjagen desselben bleibende,

Digitized by Google

mit Chlorcalcium getrocknete Oel ging fast vollständig zwischen 100° und 101° über und hatte sonst die Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Diäthylketons:

0,1168 Grm gaben 0,2984 Grm. CO_2 u. 0,1274 Grm. H_2O = 69,67 % C und 12,05 % H, berechnet 69,77 und 11,65.

Das Propionylcyanäthyl wird durch Kalilauge, in welcher es sich löst, grösstentheils in Propionsäure und Ammoniak gespalten:

$$\begin{matrix} C_2H_5CO \\ \dot{C}H(CH_3)CN \end{matrix} + 3H_2O = 2C_2H_5COOH + NH_3;$$

durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Propionsäure übergetrieben und in ihr Silbersalz umgewandelt:

0,244 Grm. der ersten Fraction desselben hinterliessen 0,146 Grm. Ag = 59,95 %.

0,1568 Grm. (zweite Fraction) lieferten 0,0941 Grm. Ag = 60,0 %. Propionsaures Silber enthält 59,7 %. Ag.

Neben Propionsäure entsteht auch hier ein Silberlösung stark reducirender Körper, welcher ebenfalls bei der Zersetzung des ursprünglichen Imidopropionylcyanäthyls mit kochendem Wasser sich zu bilden scheint. Diese Reaction muss noch genauer untersucht werden; die Vermuthung ist aber vielleicht erlaubt, dass das zuerst erzeugte Propionylcyanäthyl theilweise in α-Oxydiäthylketon und Blausäure, welche dabei reichlich entsteht, zerlegt wird:

$$C_2H_5CO \cdot CH(CH_3)CN + H_2O = HCN + C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)OH.$$

Die Oxydationsprodukte verdienen, gleich dieser hypothetischen Verbindung, noch ein genaues Studium.

Durch Reduction des α-Imidopropionylcyanäthyls mit Natrium in alkoholischer Lösung wird viel Propylamin neben wenig Ammoniak gebildet; ein anderes Produkt konnte nicht isolirt werden. Das Propylamin, dessen Entstehung aus nascirendem Cyanäthyl leicht verständlich ist, wurde mit dem Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, der Rückstand mit Alkohol behandelt, und die so gewonnene Lösung einer fractionirten Fällung mit alkoholischem Platinchlorid unterworfen. Die dritte und vierte Fällung waren salzsaures Propylamin-Platinchlorid: $[(C_3H_7)H_3NCl]_2 \cdot PtCl_4$, welches 36,9 % Platin enthält.

0,184 Grm. gaben 0,0689 Grm. Pt = 37,4 %.

0,0735 Grm. hinterliessen 0,027 Grm. Pt = 36,8 %.

Lässt man Natrium auf geschmolzenes Imidopropionylcyanäthyl einwirken, so beginnt plötzlich eine heftige Reaction, bei der reichlich Cyanäthyl überdestillirt, welches zum Theil in Kyanäthin umgewandelt wird.

Das α-Imidopropionylcyanäthyl steht zu dem Cyanäthyl in einer ganz ähnlichen Beziehung, wie das sogenannte Aldol

Digitized by Google

zum Acetaldehyd, insofern auch hier ein Atom Wasserstoff des einen Aldehydmoleküls zu dem zweiten Molekül tritt, und die beiden dadurch entstandenen einwerthigen Radikale sich unter Kohlenstoffbindung vereinigen:

$$\underbrace{CH_3COH}_{\underbrace{CH_2 . COH}_{\text{2 Mol. Acetaldehyd.}}} = CH_3C(OH)H \quad \dot{C}H_2 . COH$$

$$\underbrace{C_2H_5 . CN}_{\underbrace{CH_2(CH_2)CN}_{\text{2 Mol. Cyanäthyl.}}} = C_2H_5C(NH) \quad \dot{C}H(CH_2)CN.$$

Auch mit der Entstehung von Dicyandiamid aus Cyanamid kann die des Imidopropionylcyanäthyls verglichen werden, wenn man das erstgenannte als Cyanguanidin auffassen darf.

Die Bildungsweise des neuen Körpers aus Cyanäthyl mittelst Natrium lässt sich zwanglos in folgender Weise erklären. Das nascirende Natriumcyanäthyl vereinigt sich mit einem Mol. Cyanäthyl derart, dass das Natrium von dem Kohlenstoffatom zu dem stärker elektronegativen Stickstoff des zweiten Mol. Nitril wandert, und gleichzeitig Kohlenstoffbindung eintritt:

$$\begin{matrix} C_2H_5CN \\ C^{Na}_{H}(CH_2)CN \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5C(NNa) \\ \dot{C}H(CH_2)CN \end{matrix}$$

Diese höchst unbeständige Verbindung wird durch Wasser in α-Imidopropionylcyanäthyl und Natronhydrat zersetzt.

Für die vorübergehende Bildung von Natriumcyanäthyl, dessen Bestehen in dem ursprünglichen Produkte der Wechselwirkung von Cyanäthyl und Natrium ich früher angenommen hatte[1]), spricht folgender Versuch: Zu einer Lösung von Cyanäthyl (6 Grm.) und Chlorkohlensäureäther (10 Grm.) in Aether wurde Natrium (4 Grm.) in Stückchen gefügt, worauf eine lebhafte Reaction unter Abscheidung einer bräunlichrothen voluminösen Masse eintrat. Die ätherische Lösung hinterliess ein Oel, welches zum grossen Theil von 200°—230° überging; dasselbe enthielt α-Cyanpropionsäureäther, dessen Entstehung nach den mit dem Benzylcyanid von V. Meyer u. a. gemachten Erfahrungen gemäss folgender Gleichung vorausgesehen war:

$$\underbrace{\begin{matrix} CHNa(CH_3) \\ \dot{C}N \end{matrix}}_{\text{Natriumcyanäthyl.}} + ClCOOC_2H_5 = \underbrace{\begin{matrix} CH(CH_3) . COOC_2H_5 \\ \dot{C}N \end{matrix}}_{\alpha\text{-Cyanpropionsäureäther.}} + NaCl.$$

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 37, 412.

Digitized by Google

Durch Verseifen des Oeles mit Kalilauge, Ansäuern der Lösung und Schütteln mit Aether wurde Isobernsteinsäure erhalten, welche durch ihren Schmelzpunkt sowie ihre Spaltung in Kohlensäure und Propionsäure charakterisirt wurde. Auch das Silbersalz wurde dargestellt, und seine Zusammensetzung ermittelt:

0,2074 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes lieferten 0,1348 Grm Ag = 65,0 %, berechnet 65,06 %.

Das merkwürdige Verhalten der Natriumverbindung des Imidopropionylcyanäthyls zu Nitrilen habe ich seit meiner ersten verläufigen Mittheilung[1]) darüber zum Gegenstande eingehender Versuche[2]) gemacht, welche für die rationelle Auffassung des Kyanäthins und ähnlicher Basen von Bedeutung sind; ich gedenke, bald eingehend darüber zu berichten.

Die Untersuchung des Cyanmethyls hat Hr. Holtzwart in ähnlicher Richtung unternommen, wie die obige des Cyanäthyls. — Mit der entsprechenden Erforschung des Cyanbenzyls, sowie einiger anderer Cyanide ist Hr. Wache seit längerer Zeit beschäftigt. — Endlich sei erwähnt, dass die Einwirkung von Cyankohlensäure- und Cyanessigäther auf die Natriumverbindung des Imidopropionylcyanäthyls in Angriff genommen ist.

Leipzig, Anfang Oktober 1888.

Ueber ein dimolekulares Cyanmethyl: $C_4H_6N_2$;

vorläufige Mittheilung

von

R. Holtzwart.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Wechselwirkung von Natrium und Cyanmethyl in ätherischer Lösung untersucht. Hierbei entsteht ein weisser salzartiger Körper, analog dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl; ausserdem entwickelt sich Methan. Der Niederschlag, abgesaugt, wird entweder in wenig Wasser

[1]) A. a. O. 37, 412.

[2]) Ein kurzer Bericht über dieselben findet sich in der Chemiker-Zeitung 1888 Nr. 79.

Digitized by Google

eingetragen oder mit wasserhaltigem Aether ausgekocht. Im ersteren Fall scheidet sich auf der Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt und Cyannatrium enthält, ein gelbes Oel ab, welches zur Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren derselben, am besten aus einem Gemische von Aether und Ligroïn, erhält man schneeweisse Nadeln. — Kocht man dagegen das weisse Produkt mit wasserhaltigem Aether längere Zeit und filtrirt denselben ab, so gewinnt man eine Lösung, aus welcher sich dieselben weissen Nadeln abscheiden. Die Ausbeute ist im letzteren Fall besser.

Die Krystalle sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht unbeträchtlich in Wasser, schwer in Ligroïn. — Der Schmelzpunkt liegt bei 52°—53°. — Die Analyse ergiebt dieselbe procentische Zusammensetzung wie Cyanmethyl. — Die Dampfdichte entspricht der verdoppelten Formel, also $C_4H_6N_2$.

Darnach und nach der Ausbeute an dem neuen Körper kann man sich diesen nach folgenden Gleichungen entstanden denken:

I. $$3\,C_2H_3N + Na_2 = NaCN + CH_4 + C_4H_5N_2Na$$

II. $$C_4H_5N_2Na + H_2O = C_4H_6N_2 + NaOH.$$

Eine bemerkenswerthe Umwandlung erfährt der Körper durch Kochen mit Wasser. Unter Entbindung von Ammoniak bildet sich ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslicher, daraus krystallisirender Niederschlag von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2O$ nach der Gleichung:

$$2\,C_4H_6N_2 + H_2O = C_8H_8N_2O + 2NH_3.$$

Daneben entsteht ein flüchtiger, Silberlösung reducirender Körper (Cyanaceton, resp. Oxyaceton?), sowie Blausäure.

Mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung zusammengebracht, bildet $C_4H_6N_2$ zunächst einen gelben, amorphen, leicht zersetzlichen Niederschlag (nach der Chlorbestimmung $(C_4H_6N_2)_2CH_3COCl$, welcher durch Wasser zersetzt, ein weisses, krystallisirendes, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Pulver hinterlässt. Die Analyse ergibt die Formel: $C_5H_9N_3$; die Entstehung des Körpers erhellt aus der Gleichung:

$$(C_4H_6N_2)_2CH_3COCl + H_2O = C_5H_9N_3 + NH_4Cl + CH_3COOH.$$

Die Versuche, aus dem obigen natriumhaltigen Produkte mit Nitrilen dem Kyanäthin ähnliche Basen darzustellen, sind noch nicht völlig abgeschlossen; ich hoffe aber, bald über dieselben im Zusammenhange mit der oben angedeuteten Untersuchung zu berichten.

Leipzig, Anfang October 1888.

Digitized by Google

Ueber Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen;

(Aus dem Laboratorium in Lund)

mitgetheilt von

C. W. Blomstrand.

In einem schon vor geraumer Zeit in diesem Journale[1]) erschienenen Aufsatze: „Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels" hatte ich mir die Aufgabe gestellt, ältere Beweise anzuführen und neue beizubringen für die Unumgänglichkeit der Annahme eines nach bestimmten Regeln wechselnden, statt des immer noch von vielen Chemikern unerlässlich geforderten constanten Atomwerthes, oder, wie es sich nach meiner Auffassung am schärfsten ausdrücken lässt, für die dringende Nothwendigkeit, die von Alters her angewandten, wenn auch noch nicht als solche bezeichneten Sauerstofftypen neben den Wasserstofftypen der neueren Zeit einzuführen. Es handelte sich, kurz gesagt, darum, den Sauerstoff neben dem Wasserstoffe als massgebend für die Sättigung anzuerkennen, und dies einfach deshalb, weil die Grundeigenschaft der Elementaratome, die wir Sättigungscapacität oder Atomwerth nennen, keinesweges eine ausschliesslich quantitative, wie es gewöhnlich ohne weiteres angenommen wird, sondern zu gleicher Zeit auch insofern eine entschieden qualitative ist, dass sie überhaupt mit der Qualität oder den elektrochemischen Eigenschaften der Grundstoffe in nächstem Zusammenhange steht und also auch bei denjenigen, die mehr bestimmt nach der einen oder anderen Richtung, positiv oder negativ, wirken, gegen elektrochemisch so verschiedene Materien wie Wasserstoff und Sauerstoff sich ganz natürlich in verschiedener Weise äussert. So ist wohl, musste ich mir sagen, z. B. der vieratomige Schwefel dieselbe Materie wie der zweiatomige, aber nach seinen Eigenschaften verhält er sich doch, als

[1]) Band 27, S. 161—198, Jahrg. 1883.

Digitized by Google

wenn er eine ganz andere wäre. Wie dieser in Allem dem entschieden negativen, ebenfalls zweiatomigen Sauerstoffe ähnelt, so entspricht jener ebenso vollständig den elektrochemisch unbestimmten und erst bei Mithülfe anderer, positiver oder negativer Atome oder Atomcomplexe als Radicale wirksamen mehratomigen Grundstoffen, wie vor Allem unter den auch sonst am nächsten stehenden dem Kohlenstoffe und dem Stickstoffe. Als nur ein neues Beispiel von diesem die mehrwerthigen Grundstoffe ganz besonders augenfällig kennzeichnenden Streben zur Bildung zusammengesetzter Radicale, lag es nun nahe, den Vergleich zwischen dem zwei- und vierwerthigen Schwefel und dem drei- und fünfwerthigen Stickstoff weiter, als es vormals geschehen war, durchzuführen, indem ich aus der schon bewiesenen Existenz von Alkylschwefelbasen, die augenscheinlich in ganz derselben Weise wie die schon seit lange bekannten Stickstoffbasen, nur unter Steigerung des Sättigungsvermögens entstehen, den natürlichen Schluss ziehen zu können glaubte, dass es den Metallstickstoffbasen völlig entsprechende Metallschwefelbasen geben musste, oder in Formeln ausgedrückt (R = Alkoholradical, M = Metall), dass, wie

$$HCl + \overset{III}{N}H_3 = H.\overset{V}{N}H_3.Cl \text{ oder } \overset{V}{N}H_4.Cl$$

und $$RCl + \overset{II}{S}R_2 = R.\overset{IV}{S}R_2.Cl \text{ oder } \overset{IV}{S}R_3.Cl$$

völlig einander entsprechen, so auch dieselbe Uebereinstimmung zu erwarten war zwischen

$$MCl + \overset{III}{N}H_3 = M.\overset{V}{N}H_3.Cl \text{ und } MCl + \overset{II}{S}R_2 = M.\overset{IV}{S}R_2.Cl$$

$$MCl + 2\overset{III}{N}H_3 = M.\overset{V}{N}H_3.\overset{V}{N}H_3.Cl \text{ und}$$

$$MCl + 2\overset{II}{S}R_2 = M.\overset{IV}{S}R_2.\overset{IV}{S}R_2.Cl \text{ u. s. w.}$$

Der Versuch, für welchen ich aus naheliegenden Gründen unter den Metallen vor anderen das Platin und unter den Alkoholradicalen das Aethyl wählte, hatte die Voraussetzung bestätigt[1]), und noch ein Beweis für das Vorhandensein und

[1]) Ueber ältere Versuche von A. Loir 1853, vergl. cit. Abhandl. S. 190.

Digitized by Google

die durchgreifende Bedeutung der wechselnden Sättigungscapacität war gewonnen.

Weil also gelegentlich des fraglichen Aufsatzes die hier kurz erwähnten allgemein theoretischen Fragen von vornherein den Hauptgegenstand ausmachten, so musste von selbst folgen, dass ich bezüglich meiner Beobachtungen über die Platinäthylsulfine nur dasjenige mittheilte, was mit besonderer Rücksicht darauf von einigem Belang war. Von einer näheren Beschreibung der verschiedenen Verbindungen war also keine Rede, von analytischen Belegen wurde nichts mitgetheilt, und das mehr erschöpfende Studium, welches diese besondere Körperklasse ohne Frage wohl verdiente, wurde, wie ich auch am Ende des Aufsatzes bemerkte, der Zukunft überlassen.

Es ist nun meine Absicht, im Folgenden kurz Bericht zu erstatten über eine Reihe eingehender Untersuchungen über Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradicalen, Arbeiten, welche seit dem Erscheinen des erwähnten Aufsatzes im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, nämlich mit Methyl von C. Encbuske, mit Propyl und Isopropyl von C. Rudelius, mit Butyl, Isobutyl und Benzyl von H. Löndahl. Wohl konnte die Reihe noch weiter ausgedehnt werden, ehe der Gegenstand völlig erschöpft war. Ich glaube jedoch annehmen zu können, dass er schon jetzt zu einem gewissen Abschlusse gelangt ist, und finde den jetzigen Zeitpunkt für die nähere Berichterstattung besonders zweckmässig, weil neuerdings ein vierter meiner Schüler, M. Weibull, welcher für die erwähnten Abhandlungen die grosse Mehrzahl der krystallographischen Beiträge geliefert hatte, auch in einem deutschen Journale[1]) unter dem Titel: „Ueber die Platinverbindungen der Alkylsulfide" die Ergebnisse derselben Untersuchungen, mit den von seinem Standpunkte aus nöthigen eigenen Ergänzungen und Controlversuchen, vollständig darlegt, insofern sie in rein krystallographischer Hinsicht ein besonderes Interesse darbieten. Was übrigens in fremden Sprachen, wie z. B.

[1]) Zeitschr. f. Krystallographie 14, 2 u. 3, 1888.

Digitized by Google

in den Berichten d. d. chem. Ges., über den Gegenstand vorgekommen ist, beschränkt sich meines Wissens auf ganz kurze Mittheilungen, die einen etwas mehr eingehenden Bericht, wie den hier fraglichen, keineswegs überflüssig machen.

Zuvor kann ich nicht umhin, meinen Versuch, die leitenden Reactionen theoretisch zu erklären, in Erinnerung zu bringen und die Bemerkungen, welche die später gewonnene Erfahrung veranlassen kann, daran zu knüpfen.

Platochlorkaliumlösung giebt beim Schütteln mit 2 Mol. Aethylsulfid ($S(C_2H_5)_2 = SAe_2$) als gelbe, flockige Fällung das erste Chlorid, welches ich als α-Chlorid bezeichne.

Beiläufig gesagt, wurde die Vollständigkeit der Reaction und die Unlöslichkeit des Chlorids in kaltem (KCl-haltigem) Wasser durch einen Versuch bewiesen, wobei aus 15,91 Grm. K_2PtCl_4 und 6,87 Grm. SAe_2 17,20 Grm. statt berechnet 17,09 Grm. Chlorid dem gefundenen Gewichte nach erhalten wurden.

Wird dieses Chlorid unter Wasser in derselben Weise mit $2SAe_2$ behandelt, so erhält man zuletzt, abgesehen von einer geringen Menge eines öligen Körpers, eine ganz klare Lösung. An der Luft scheidet sich allmählich ein zweites Chlorid, β-Chlorid, in krystallinischen Krusten ab.

Nur der Vergleich mit den Stickstoffbasen schien mir den Schlüssel zur Erklärung dieser sonderbaren Verhältnisse zu geben.

In Analogie mit dem zuerst entstehenden Peyrone'schen Chlorid wäre das α-Chlorid Platoäthylsemidisulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\Cl\end{matrix}$.

Wie aus Peyrone's Chlorid das normale Diaminchlorid, so entstände hier mit $2SAe_2$, wenn auch nur vorübergehend, das in Wasser leicht lösliche Disulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\SAe_2 . SAe_2 . Cl\end{matrix}$, und endlich, wie aus dem Diaminchlorid Reiset's ein zweites Chlorid, als Zersetzungsprodukt desselben das symmetrische Sulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\SAe_2 . Cl\end{matrix}$.

Digitized by Google

Zum weiteren Beweis für die Berechtigung dieser Annahme stellte ich Versuche an, um bei Anwendung verschiedener Sulfide, wie z. B. im ersten Stadium des Aethyl-, im zweiten des Propylsulfides, gemischte Sulfinchloride zu erhalten, indem aus dem Disulfinchloride $Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\SPr_2 . SPr_2 . Cl\end{matrix}$ als Produkt der Zersetzung das Chlorid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\SPr_2 . Cl\end{matrix}$ von vornherein zu erwarten war. Der Versuch schien die Annahme zu bestätigen.

Die später ausgeführten Untersuchungen von Sulfidverbindungen anderer Alkoholradikale, wovon im folgenden die Rede sein wird, wie des Propyls, des Butyls u. s. w., haben keinen Anlass gegeben, an der Berechtigung dieser Auffassung zu zweifeln. So lag z. B. nahe, (vergl. z. B. Löndahl über die Butylverbindungen) darin eine Anleitung zu suchen für die Entscheidung in zweifelhaften Fällen, wie z. B. bei gleichzeitiger Entstehung beider Chloride neben einander, ob der Bau eines Chlorides dieser oder jener, α- oder β-, der unsymmetrische oder symmetrische sein mag, indem sich annehmen lässt, dass

1. ein unsymmetrisches Chlorid bei Behandlung mit dem betreffenden Alkylsulfid in ein isomeres Chlorid übergeht, ein symmetrisch gebautes dagegen nicht verändert wird, und

2. dass bei Einwirkung von Silbersalz das symmetrische Chlorid sich viel leichter vollständig zersetzt, als das unsymmetrisch gebaute, welches Chlor theilweise an Platin gebunden enthält. Voraussetzungen, die sich auch bestätigt zu haben scheinen.

Die chemischen Gründe sprechen also immer noch für die anfänglich aufgestellte Hypothese über die Zusammensetzung.

Es giebt jedenfalls einen Umstand, welcher allerdings für einen jeden Versuch, die Isomerieverhältnisse zu erklären, einen gewissen Grad von Unsicherheit mit sich bringt, nämlich das mehr oder minder vollständige Fehlen der einen Reihe von Derivaten der beiden Chloride. In jedem Falle sind neben den zwei Chloriden niemals zwei entsprechende Bromide und Jodide angetroffen worden. Unter den Haloid-

Digitized by Google

verbindungen steht das eine Chlorid ganz isolirt da. Dass dem so ist, lässt sich wohl allerdings aus der verschieden festen Bindung der drei Haloide an Platin befriedigend genug erklären (vergl. Rudelius über die Propylverbindungen). Es ist jedoch nichts als eine blosse Annahme, wenn, wie es am nächsten liegt, die Bromide und Jodide als symmetrisch gebaut, also als Analoga des β-Chlorids aufgefasst werden, weil bei solchem Bau von vornherein die grösste Beständigkeit zu erwarten war.

Weibull, welcher dagegen zur Erklärung der Isomerien ausschliesslich die krystallographischen Verhältnisse entscheiden lässt, nimmt ebenfalls von vornherein an, dass die Bromide und Jodide symmetrisch gebaut sind, findet aber die Forderungen der Isomorphie am besten dadurch befriedigt, dass er den von mir, als den zuerst entstehenden, sogenannten α-Chloriden ebenfalls den symmetrischen Bau zuschreibt. Wenn er also die Buchstabenzeichen α und β denselben Chloriden, wie den von mir so bezeichneten, beilegt, will er dagegen in Bezug auf den rationellen Bau der Chloride den Zeichen eine entgegengesetzte Bedeutung geben, während er doch in jedem Falle darüber keinen Zweifel hegt, dass die beiden Chloride wirklich chemisch und nicht nur physikalisch verschieden sind.[1])

Mit voller Anerkennung der Bedeutung der krystallographischen Gesetzmässigkeiten für die den inneren Bau der Verbindungen betreffenden Fragen und übrigens nicht im Stande, über die besondere Beweiskraft der hier fraglichen krystallographischen Gründe näher zu urtheilen, bedenke ich mich jedoch nicht, von meinem Standpunkte aus die rein chemischen Gründen gelten zu lassen, und zwar um so eher, weil die jüngeren Chemiker, über deren Arbeiten zu berichten, hier meine nächste Aufgabe ist, sich ebenfalls derselben Auffassung angeschlossen haben. Dass, wie oben erwähnt, die Isomerieverhältnisse hier bei weiten unentwickelter hervortreten, als bei den entsprechenden Stickstoffverbindungen, giebt übrigens der ganzen Frage über die Erklärung der-

[1]) Vergl. a. a. O. S. 148.

Digitized by Google

selben eine viel untergeordnetere Bedeutung, als es sonst der Fall sein würde. Die jetzt vorliegenden Thatsachen reichen nicht hin, um den Widerspruch der Ansichten endgültig zu lösen.

In Betreff der allgemeinen Reactionserscheinungen mag ferner erwähnt werden, dass ich zunächst in der Fällung der Sulfatlösung mit den betreffenden Alkalisalzen für die Darstellung der Bromide, Jodide und Nitrite eine sehr bequeme Methode aufgefunden hatte. Die directe Darstellungsweise wurde erst später und zuerst von Rudelius auch hier angewandt, indem er z. B. durch Erhitzen von Platochlorkaliumlösung mit der äquival. Menge von KJ das dazu nöthige Platojodkalium erhielt. Behufs Darstellung von Platochlorkalium ist die Reduction des Chloridkaliumsalzes mit schwefliger Säure, wie auch Rudelius genauer nachgewiesen hat, die ohne jeden Vergleich beste Methode unter den bisher vorgeschlagenen. Man braucht nur dafür zu sorgen, dass SO_2 nicht im Ueberschuss vorhanden ist.

Es wäre hier auch der rechte Platz, anzuführen, dass in Bezug auf die Ausführung der Analysen die Methode von P. Klason unter Verbrennung im Porzellanschiffe mit Salpetersäure im Gasstrome sich als die unbedingt zweckmässigste erwiesen hat, indem, wenigstens in ihrer jetzt vollendeteren Form, mit aller Schärfe neben einander Platin, Haloid und Schwefel sich bestimmen lassen. Für die einfache Platinbestimmung muss wegen der sonst leicht vor sich gehenden Verflüchtigung von Metall vor dem Glühen die Substanz durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure vollständig zerstört werden.

Einige Worte mögen hier endlich ihren Platz finden über die Lösungsmittel für die in Rede stehenden Substanzen. Das am kräftigsten als solches wirkende ist Chloroform, demnächst Schwefelkohlenstoff, sowie Alkohol, besonders beim Erwärmen, und Aether. Die Haloidverbindungen und die Nitrite, für welche dies besonders gilt, lösen sich nicht oder nur sehr schwierig in Wasser, während die grosse Mehrzahl der Sauerstoffsalze sehr leicht darin löslich sind.

Digitized by Google

Im Zusammenhange hiermit verdient bemerkt zu werden, dass es besonders bei den Chloriden nicht selten eintrifft, dass, ganz wie sonst so oft das Wasser, das Lösungsmittel, vor Allem das Chloroform, bei der Krystallbildung mitwirkt, aber, als sehr lose gebunden, unter gewöhnlichen Verwitterungserscheinungen bald vollständig weggeht. Das eigenthümliche Mattwerden gewisser Krystalle wurde früh bemerkt, aber erst später von Weibull bei seinen krystallographischen Studien, als auf der Gegenwart von Krystallchloroform, Krystallschwefelkohlenstoff u. s. w. beruhend, genügend erklärt.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich zu den einzelnen Verbindungsreihen über, und mache dabei den Anfang mit den von mir selbst untersuchten Aethylverbindungen.

I. Platinverbindungen des Aethylsulfids;

von Chr. Blomstrand.

Ich verzichte auch jetzt auf eine grössere Vollständigkeit in Bezug auf die verschiedenen im voraus zu erwartenden Derivate des als Ausgangspunkt dienenden Chlorides und beschränke mich auf die Ergänzung der früher gemachten Mittheilungen über die Ergebnisse meiner anfänglichen Untersuchung. Zum Vergleich mit den Verbindungen anderer Alkoholradikale wird das Angeführte einigermassen hinreichen. Von den Analysen wurde ein Theil von Weibull und Rudelius ausgeführt, was ich hiermit dankend erwähne.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Radikale $Pt(SAe_2)_2$, entweder $= Pt\overset{SAe_2.SAe_2}{—}$ oder $Pt\overset{SAe_2}{SAe_2}$.

Chloride.

α-Chlorid. Platoäthylsemidisulfinchlorid $Pt\overset{SAe_2.SAe_2.Cl}{Cl}$.

Direkt dargestellt. Hochgelbe, wohl ausgebildete Krystalle. Schmelzp. 81°.

Monoklin: $a:b:c = 1{,}5876:1:1{,}2610$, $\beta = 86°\,4'$ Weibull.

Digitized by Google

Die Analyse ergab:

		Berechnet:		Gefunden:	
Pt	195	43,72 %	43,71 %	43,76 %	—
S_2	64	14,35 „	—	14,47 „	—
C_8	96	21,52 „	—	—	21,75 %
H_{20}	20	4,49 „	—	—	4,73 „
Cl_2	71	15,92 „	—	—	—
		100,00 %			

β-Chlorid. Platoäthylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\SAe_2 . Cl\end{matrix}$.

Aus dem α-Chlorid mit $2SAe_2$. Grünlichgelbe Tafeln. Schmelzp. 106°.

Monoklin: a : b : c = 1,5567 : 1 : 1,2961, $\beta = 82°\,44'$.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	43,72 %	43,82 %	43,59 %	—
S_2	14,35 „	13,91 „	14,56 „	—
C_8	21,52 „	—	—	21,02 %
H_{20}	4,49 „	—	—	4,74 „

Bromid. Platoäthylsulfinbromid $Pt(SAe_2Br)_2$.

Aus Sulfatlösung mit KBr. Nach späteren Versuchen bei directer Darstellung wird dasselbe Bromid erhalten. Grosse rothgelbe Krystalle. Schmelzp. 118°.

Monoklin: a : b : c = 1,5072 : 1 : 0,98239, $\beta = 87°\,2{,}5'$:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	36,45 %	36,33 %.

Jodid. Platoäthylsulfinjodid $Pt(SAe_2)_2$.

In Allem, wie das Bromid, in Bezug auf die Darstellung. Dunkelrothe, grosse Krystalle. Schmelzp. 136°.

Monoklin: a : b : c = 1,4714 : 1 : 0,9885, $\beta = 89°\,48'$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,00 %	30,78 %.

Doppelsalz von Chlorid mit Platinchlorür:

Platoäthylsulfinchloroplatinit: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl . Cl\\SAe_2 . Cl . Cl\end{matrix}Pt$.

Es war dies bei meinen Versuchen einer der zuerst erhaltenen Körper, indem ich, das Verhalten des Platochlorkaliums zu 1 Mol. SAe_2 prüfend, das erhaltene Produkt eine Zeit lang mit der Lösung erhitzte. Gelbes, in Alkohol

Digitized by Google

unlösliches Pulver. Ich habe ohne weiteres obige Formel statt der allerdings möglichen $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl \\ Cl\end{matrix}$ angenommen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	54,78 %	54,77 %
S	8,99 „	8,87 „

Gemischte Sulfine.

Platoäthylmethylsulfinchlorid: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl \\ SMe_2 . Cl\end{matrix}$.

Methylsulfid ($2Me_2S$), zum Sulfinchloride gesetzt, verhielt sich ganz wie nach dem früher Mitgetheilten das Aethylsulfid. Die zuerst schmierige Masse ging ausser der geringen Menge eines sich abscheidenden Oeles schon nach einer halben Stunde in Lösung. Die Lösung wurde an der Luft allmählich trübe, beim Erwärmen schied sich sehr bald ein schweres Oel ab. Nach dem Erkalten fest, aber immer noch weich, sehr leicht schmelzend, während Platosulfinchlorid von Aethyl bei 106°, das von Methyl bei 159° schmilzt.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	46,65 %	46,71	47,10	47,02 %
S_2	15,81 „	—	—	16,12 „

Platoäthylpropylsulfinchlorid: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl \\ SPr_2 . Cl\end{matrix}$.

Platoäthylsulfinchlorid mit Normalpropylsulfid ($2SPr_2$) versetzt, verhielt sich im Hauptsächlichen wie bei dem vorigen Versuche. Nur trat die Lösung viel langsamer ein (nach etwa 36 Stunden) und brauchte viel mehr Wasser. Kaum erstarrender Syrup.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	41,14 %	40,94 %.

Platoäthylpropylsulfinjodid: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . J \\ SPr_2 . J\end{matrix}$.

Aus der Wasserlösung des vorigen Chlorides mit Jodkalium. Nachher aus Chloroformlösung mit Alkohol gefällt in kleinen, glänzenden, licht rothgelben Krystallen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,68 %	29,60 %.

Digitized by Google

Die Versuche, deren Ergebnisse ich im Obigen mitgetheilt habe, waren von Anfang an ausschliesslich in der Absicht angestellt worden, meine allgemeine theoretische Auffassung auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Etwas weiter geführt, wenn auch noch nicht zur völligen Lösung, finden wir die Frage über die gemischten Sulfine durch die Versuche von Rudelius, bei deren Darlegung wir zu derselben zurückkommen werden.

Platoäthylsulfinnitrit: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . ONO \\ SAe_2 . ONO\end{matrix}$.

Dieser interessante Körper wurde zuerst bemerkt, als ich bei Prüfung des Verhaltens der Sulfatlösung zu rauchender Salpetersäure beim Zutreten der Dämpfe dieser auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine glänzende Krystalle entstehen sah. Zur Darstellung in etwas grösserer Menge wendete ich dann salpetrige Säure, nachher viel einfacher Kaliumnitrit an. Ein in späterer Zeit angestellter Versuch zur directen Darstellung, mit Kaliumplatonitrit, hat (nach Weibull's krystallographischer Bestimmung) ganz denselben Körper ergeben. Aus Chloroform in ziemlich grossen rhombischen Krystallen. Rein weiss. In kaltem Wasser kaum löslich.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	41,75 %	41,77	41,82 %
S_2	13,71 „	—	13,60 „.

Ob man hier am richtigsten R.ONO oder $R.NO_2$ schreiben soll, muss ich unentschieden lassen. Die Aehnlichkeit mit den Haloidverbindungen könnte vielleicht am ehesten für das letztere sprechen.

Platoäthylsulfinsulfat: $Pt\begin{matrix}SAe_2 . O \\ SAe_2 . O\end{matrix}SO_2 + 7H_2O$.

Aus dem Chloride beim Zusammenreiben mit Silbersulfat unter Wasser und durch nachheriges längeres Erwärmen dargestellt. Viel leichter zu gewinnen durch Anwendung der mit $2SAe_2$ erhaltenen Chloridlösung. Sehr leicht löslich und in der Wärme zu einer schmierigen Masse eintrocknend. Lässt sich jedoch bei freiwilligem Verdampfen in für diese

Digitized by Google

Körper ungewöhnlich grossen, kurzen und dicken, flächenreichen, nicht wie die Haloidverbindungen glänzenden Krystallen erhalten. Die Analysen sind mit dergleichen Krystallen ausgeführt. In trocknem Zustande auch in Chloroform löslich.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	32,66 %	32,62	33,21 %	—
SO_3	13,40 „	13,37	—	—
H_{24}	5,69 „	—	—	5,56 %.

Phosphat: $(Pt2SAe_2)_3(O_3PO)_2$ oder $(PtS_2C_8H_{20})_3(O_3PO)_2 + 4H_2O$.

Aus dem Chloride mit Silberphosphat. Nach wochenlangem Eintrocknen über Schwefelsäure gelbliche, dick syrupöse Masse. Nicht krystallisirt erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	42,18 %	42,10 %
P_2O_5	10,24 „	9,65 „.

Die grosse Löslichkeit des Phosphats ist allerdings um so mehr bemerkenswerth, weil es der gesättigten Reihe (mit 3R) angehört.

Leicht löslich ist auch das Nitrat. Doch lässt es sich krystallisirt erhalten und unter gewissen Umständen, die noch nicht genauer studirt worden sind, in Krystallen von viel geringerer Löslichkeit.

Schwerer löslich, also auch direct als Fällungen zu erhalten sind das Chromat, aus Chloroform in kleinen glänzenden, rothen Krystallen abgeschieden, und das Oxalat, weisses krystallinisches Pulver.

Ich erwähne im Zusammenhange hiermit die wichtigeren Reactionen der Sulfatlösung, welche, wie schon angedeutet, besonders gute Dienste für die Darstellung anderer Verbindungen leistet.

Wie die Haloidsalze, so geben auch die freien Haloidsäuren, HCl etc., Fällungen von den entsprechenden Haloidverbindungen, sowie die freie salpetrige Säure von Nitrit. Cyankalium giebt eine weisse Fällung, welche im Ueberschuss unter vollständiger Zersetzung leicht löslich ist, Blutlaugensalz eine starke weisse Fällung. Mit Ammoniumoxalat

Digitized by Google

entsteht in nicht zu verdünnter Lösung eine weisse, mit Kaliumchromat rothe Fällung. Brom fällt ein braunes Oel, woraus beim Lösen in Alkohol Krystalle von Tetrabromid erhalten werden.

Mit Barythydrat aus der Sulfatlösung oder mit Silberoxyd aus der Chloridlösung erhält man eine gelbliche, stark alkalisch reagirende Lösung des Sulfinhydrates.

Die gar zu leichte Zersetzbarkeit der Disulfinverbindungen macht leider ihr genaueres Studium von vornherein unmöglich.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Wie zu erwarten war, werden auch hier die Platosumverbindungen sehr leicht in Platinicumverbindungen übergeführt. Doch lassen sich in dieser Weise nur die reinen Haloidverbindungen erhalten, indem die Sauerstoffsalze zuerst unter Zersetzung die Säure gegen Haloid austauchen. Isomere Formen anzunehmen, giebt es hier zunächst keinen hinreichenden Grund. Allem Anscheine nach ist der Bau symmetrisch. Am besten lässt man das Haloid auf die Chloroformlösung einwirken. Schwerer löslich als die entsprechenden Platoverbindungen.

Chlorochlorid. Platinäthylsulfinchlorid:

$$Cl_2Pt^{IV}\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\SAe_2 . Cl\end{matrix}.$$

Hochgelbe kleine Tafeln und Prismen. Triklin. Schmelzpunkt 175° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,72 %	37,75 %
S_2	12,38 „	12,88 „

Bromobromid. Platinäthylsulfinbromid

$$Br_2 . Pt(SAe_2Br)_2.$$

Rothe prismatische Krystalle. Monoklin. Prismawinkel 88° 30′, Weibull.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	28,06 %	27,45 %
S_2	9,21 „	9,15 „

Digitized by Google

Bromochlorid: $Br_2Pt(SAe_2 . Cl)_2$.

Aus dem Chloride mit Brom. Gelbrothe Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,18 %	32,28 %.
S_2	10,56 „	10,29 „

Jodid: $J_2Pt(SAe_2 . J)_2$.

Dasselbe krystallisirt aus Chloroform in hübschen, dichroïtischen Prismen, in durchfallendem Lichte dunkelroth, in reflectirtem schwarzblau. Schmelzp. 104°. Prismawinkel 90° (nach späterer Bestimmung von Rudelius).

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,09 %	22,38 %.

II. Platinverbindungen des Methylsulfids;

von Claes Enebuske.

Wenn in gewöhnlicher Weise eine Lösung von Platochlorkalium mit 2 Mol. Methylsulfid ($S(CH_3)_2 = SMe_2$) geschüttelt wird, so bildet sich ein lichtrother, körniger, auch in Chloroform ganz unlöslicher Körper. Nach einigen Tagen, schneller beim Erwärmen auf etwa 50° wird er gelb und flockig und lässt sich nach dem Trocknen in Chloroform lösen. Die Lösung giebt theils citrongelbe, durchsichtige, monokline, theils in geringerer Menge schwefelgelbe, undurchsichtige, quadratische Krystalle. Geschieht die Einwirkung des Methylsulfides bei erhöhter Temperatur (50°—60°), so bildet sich dieser gelbe Körper sogleich. Sämmtliche drei Körper enthalten auf 1 Mol. $PtCl_2$ 2 Mol. SMe_2. Es wären also drei Isomere von der allgemeinen Formel $PtCl_2 + 2SMe_2$ anzunehmen. Das rothe, unlösliche ist augenscheinlich ganz abweichender Art, während die gelben, löslichen den beiden Aethylverbindungen entsprechen dürften. Welches von beiden als Sulfinchlorid oder als Semidisulfinchlorid aufgefasst werden muss, ist hier, weil sie gleichzeitig entstehen, noch schwieriger, als bei den Aethylverbindungen, zu entscheiden. Wir bleiben deshalb, mit dem Verf. zwei

Digitized by Google

Chloride annehmend, nur um so eher bei der blossen Bezeichnung α- und β-Chlorid stehen.

α-Chlorid: $Pt(SMe_2)_2Cl_2$.

Scheidet sich aus Chloroform in citrongelben, durchsichtigen, monosymmetrischen Krystallen ab. Schmilzt bei 159°. Die Schmelze giebt beim Lösen in Chloroform beide Chloride.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	50,00 %	50,01	50,00 %
S_2	16,41 „	16,17	15,89 „
Cl_2	18,20 „	17,27	—

β-Chlorid: $Pt(SMe_2)_2Cl_2(+ CHCl_3)$.

Aus Chloroformlösung in lichtgelben, quadratischen Tafeln, die unter Verlust von 1 Mol. Krystallchloroform bald matt werden. Schmelzp. 159°. Die Schmelze giebt auch hier beide Chloride.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	50,00 %	49,69 %
S_2	16,41 „	16,53 „
Cl_2	18,20 „	18,53 „ .

Bei der Aehnlichkeit des Schmelzpunktes liegt die Vermuthung nahe, dass die anfängliche Gegenwart des Chloroforms die Selbständigkeit dieses Chlorides zweifelhaft machen kann, und dass es sich vielleicht nicht um das leichte Uebergehen der einen isomeren Form in die andere, sondern einfach darum handelt, dass je nach der Temperatur in grösserer oder geringerer Menge chloroformfreie Krystalle neben den chloroformhaltigen sich abscheiden. Nach Weibull „scheint es, als ob dieses Chlorid nur aus sehr kalter Chloroformlösung rein zu erhalten ist und in anderen Lösungen sich leicht in α-Chlorid umwandelt". Vielleicht wäre auch hier das wahre β-Chlorid aus der Wasserlösung des Disulfinchlorides zu erhalten, wenn auch allerdings angegeben wird, dass die dabei entstehenden grünlichgelben Krystalle beim Lösen in Chloroform ein Gemenge der oben erwähnten Chloride liefern.

Digitized by Google

Das rothe amorphe Chlorid.

Dieser eigenthümliche Körper, welcher unter gewöhnlichen Umständen immer zunächst entsteht, zeichnet sich nicht nur durch seine gänzliche Unlöslichkeit, sondern auch durch die Beständigkeit gegen chemische Agentien, z. B. Silbersalz und Methylsulfid, aus. Der Uebergang zum gelben Chloride ist schon früher erwähnt worden. Die sich aus der Darstellung ergebende Formel wird auch durch die Analysen bestätigt.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	50,00 %	50,00	49,94	50,10 %
S_2	16,41 „	16,06	—	—
Cl_2	18,20 „	—	—	18,72 „.

Ueber die rationelle Zusammensetzung des Körpers lässt sich nichts bestimmtes aussagen. Nach dem Beispiele des grünen Salzes von Magnus, welches zum Vergleich am nächsten liegt, wäre die Formel: $Pt\frac{SMe_2 . SMe_2 . Cl . Cl}{SMe_2 . SMe_2 . Cl . Cl}Pt$. Es sollte sich, so wurde nun gefolgert, aus einem Gemische von $Pt(SMe_2)Cl_2$ und $2SMe_2$ mit 1 Mol. K_2PtCl_4 ausschliesslich rothes Salz bilden. Der Versuch zeigte aber, dass nur etwa die halbe Menge desselben entstand. Verfasser bleibt zuletzt bei der Annahme eines Doppelsalzes stehen, in welchem die beiden einfachen Chloride als Componenten enthalten sind, nach der Formel: $Pt\frac{SMe_2.Cl.Cl.Pt.SMe_2.SMe_2.Cl}{SMe_2.Cl.Cl.Pt.SMe_2.SMe_2.Cl}$, also 2 Mol. Semidisulfinchlorid auf 1 Mol. Sulfinchlorid, was auch dem beobachteten gewöhnlichen Mischungsverhältnisse gut entspricht; eine Annahme, die jedoch unsicher erscheinen muss, wenn man erwägt, dass schon in Betreff der gleichzeitigen Bildung zweier Chloride und ihrer rationellen Constitution Zweifel vorliegen.

Bromid: $Pt(SMe_2)_2Br_2$.

Aus der Lösung des Sulfats oder Nitrats mit Bromkalium. Farbe hochgelb. Krystalle monoklin.

Digitized by Google

	Gefunden:	Berechnet:	
Pt	40,71 %	40,88	40,79 %
S_2	13,36 „	13,13	—
Br_2	33,40 „	—	33,33 „

Jodid: $Pt(SMe_2)_2J_2$.

Wie das Bromid dargestellt und damit isomorphe rubinrothe Krystalle. Beginnt bei 172° sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	34,03 %	34,13	34,39 %
S_2	11,17 „	11,00	—
J_2	44,38 „	—	43,21 „

Sulfat: $Pt(SMe_2)_2O_2SO_2 + 2H_2O$.

Aus den Haloidsalzen mit Silbersulfat. Leicht löslich in Wasser, bei freiwilligem Verdampfen gelbliche Krystallkrusten. Schmelzp. 91°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	43,24 %	43,23	43,26 %
S_2	21,28 „	20,06	—
$2H_2O$	7,98 „	7,30	—

Nitrat: $Pt(SMe_2)_2(ONO_2)_2$.

Aus dem Chloride wie das vorige Salz. Bei freiwilligem Verdampfen bräunliche Krusten von kleinen Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°. Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	44,02 %	44,45	45,21	45,77 %
S_2	14,45 „	—	—	13,33 „

Nitrit: $Pt(SMe_2)_2(ONO)_2$.

Aus der Lösung des Sulfats mit Kaliumnitrit in geringer Menge. Ueberschuss von Nitrit wirkt völlig zersetzend. Rein weiss. Wie die Haloidverbindungen in Chloroform löslich. Kleine Tafeln.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	47,44 %	47,42 %.

Chromat: $Pt(SMe_2)_2O_2CrO_2$.

Aus dem Sulfate mit Kaliumchromat rothbraune Fällung. In Wasser schwer, in Alkohol und Chloroform nicht löslich.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	44,83 %	42,78 %
CrO_3	22,99 „	23,76 „.

Natriumphosphat und -biborat geben in concentrirter Lösung mit dem Sulfate Fällungen. Bei Zusatz von mehr Wasser wird das Gefällte leicht gelöst.

Hydrat: $Pt(SMe_2)_2(OH)_2$.

Sulfatlösung, durch Barytwasser von Schwefelsäure befreit, giebt eine gelbliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit, und bei freiwilligem Verdampfen einen bräunlichen, halbfesten Rückstand. Ist ebenso wenig wie das Carbonat, welches daraus bei Aufnahme von Kohlensäure entsteht, zur Analyse geeignet erhalten worden.

Radikal $Pt(SMe_2)_4$ Platomethyldisulfin.

Dieses, dem gesättigten Platodiammin $Pt(NH_3)_4$ entsprechende Radikal scheint etwas grössere Beständigkeit zu zeigen als die übrigen Alkyldisulfine.

7,8 Grm. $Pt(SMe_2)_2Cl_2$, mit 40 Ccm. Wasser und 2 Mol. Me_2S geschüttelt, bildet zuerst eine wachsähnliche Masse und schliesslich eine schwach gelbliche Lösung. Die farblose Lösung des entsprechenden Sulfats (durch Zersetzung mit Silbersulfat erhalten) gab mit Chlorkalium keine Fällung, mit Bromkalium nach kurzer Zeit, aber erst nach einigen Tagen vollständig, mit Jodkalium sogleich Fällungen des Bromides, resp. Jodides von $Pt(SMe_2)_2$. Das in Wasser leicht lösliche Chlorid des Tetrasulfins ist also relativ beständig. Auch beim Erhitzen der Sulfatlösung auf 80° giebt Chlorkalium keine Fällung, aber sogleich nach längerem Erhitzen nahe zum Kochen, wobei also die 2 Me_2S völlig abgeschieden werden. Bei freiwilligem Verdampfen der Chloridlösung an offener Luft scheidet sich allmählich das Chlorid mit 2 Me_2S ab. Die aus Lösungen des Sulfats und Nitrats sich zuletzt absetzenden Krystalle bestehen wenigstens zum Theil aus unzersetztem Salz mit 4 Me_2S. Dass dem so ist, wurde durch die Analyse eines bei 15° getrockneten Nitrates bestätigt.

Digitized by Google

Es wurden nämlich erhalten: 36,72 % Pt und 19,11 % S, während nach der Formel $Pt\begin{matrix}SMe_2 . SMe_2 . O . NO_2\\SMe_2 . SMe_2 . O . NO_2\end{matrix}$ 34,39 % Pt und 22,57 % S, dagegen nach der Formel $Pt\begin{matrix}SMe_2 , O . NO_2\\SMe_2 . O . NO_2\end{matrix}$ 44,02 % Pt und 14,45 % S gefordert werden. Nach Liegen während 24 Stunden, auf Filtrirpapier ausgebreitet, gab eine neue Probe 37,54 % Pt, eine andere, nach Trocknen bei 40° während 12 Stunden, 39,59 % Pt.

Erst nach längerer Zeit war das Salz vollständig geruchlos, also vollständig der zwei zugefügten Me_2S beraubt. Es dürfte sich also die Berechtigung meiner Annahme vollkommen bewähren, dass die Alkylsulfide auch darin dem Ammoniak ähneln, dass sie neben den, um so zu sagen, zweigliedrigen Verbindungen des Platosums (mit 2 R_2S) auch viergliedrige (Disulfine mit 4 R_2S) geben, wenn sie auch bei weitem nicht die Beständigkeit der entsprechenden Diammine (mit 4 NH_3) besitzen.

Radikal $PtMe_2S$, Platosemimethylsulfin (?).

Bei Versuchen, das Doppelsalz des gewöhnlichen Chlorids mit Platinchlorür darzustellen, wurde immer ein Salz erhalten mit 3 Me_2S auf 2 Pt. Zu seiner Darstellung wurden also am besten 3 Mol. $Pt(SMe_2)_2Cl_2$ mit einer Lösung von 1 Mol. K_2PtCl_4 bei Kochhitze behandelt. Gelbes, in Wasser und Chloroform unlösliches Pulver. Formel nach der allerdings unsichern Annahme des Verfassers:

$$Pt\begin{matrix}SMe_2 . Cl . Cl\\SMe_2 . Cl . Cl . Me_2S\end{matrix}Pt.$$

Mit dem darnach Berechneten verglichen, wurde bei der Analyse erhalten:

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt_2	54,32 %	54,19	54,29	53,50 %
S_2	13,37 „	13,07	—	12,97 „
Cl_4	19,78 „	18,95	19,45	—

Dass die Zusammensetzung wirklich obiger Formel und nicht z. B. der Formel $Pt\begin{matrix}SMe_2 . SMe_2 . Cl . Cl\\SMe_2 ——— Cl . Cl\end{matrix}Pt$ entspricht, findet der Verf. besonders dadurch bewiesen, dass bei Zersetzung mit Silbersalz nicht Platochlorsilber sondern Chlor-

Digitized by Google

silber entsteht, und dass die dabei erhaltene Lösung mit Chlorkalium eben diejenige Menge von $Pt(SMe_2)_2Cl_2$ giebt, welche nach der angenommenen Formel entstehen sollte, während, wie er annimmt, der gleichzeitig entstandene Theil $Pt\begin{matrix}Me_2S.Cl\\ \text{———}Cl\end{matrix}$, als für sich nicht existenzfähig, wahrscheinlich nach den Formeln:

$$2\,Pt\begin{matrix}SMe_2Cl\\ Cl\end{matrix} + 2\,KCl = Pt\begin{matrix}SMe_2Cl\\ SMe_2Cl\end{matrix} + K_2Cl_4Pt \text{ und}$$

$$K_2Cl_4Pt + 3\,Pt\begin{matrix}SMe_2.Cl\\ SMe_2.Cl\end{matrix} = 2\,Pt\begin{matrix}SMe_2.Cl.Cl\\ SMe_2.Cl.Cl.SMe_2\end{matrix}Pt + 2KCl$$

wiederum das ursprüngliche Doppelsalz und Platochlorkalium. wie auch der Versuch zeigt, liefert.

Es liegt augenscheinlich hier, wie bei dem rothen Chloride, ein Fall vor, wobei man noch nicht aus dem Bereich der blossen Vermuthungen gelangen kann. Gegen die Annahme des Verbindungsgliedes $PtSMe_2$ spricht allerdings die ganz isolirte Stellung desselben bei den Sulfinbasen und das völlige Fehlen des entsprechenden Semiammins $PtNH_3$ unter den Ammoniakbasen, während doch allenfalls bei CO und PCl_2 Combinationen ähnlichen Baues $Pt\begin{matrix}CO.Cl\\ Cl\end{matrix}$ und $Pt\begin{matrix}PCl_3.Cl\\ Cl\end{matrix}$ bekannt sind. Dass man es in beiden Fällen mit unlöslichen und amorphen Körpern zu thun hat, macht natürlich die Unsicherheit nur noch grösser.

Platinicum-Verbindungen.

Radikal $\overset{IV}{Pt}(SMe_2)_2$ Platinmethylsulfin.

Als in Chloroform schwer löslich, scheiden sich die Haloidverbindungen sogleich aus, wenn die Chloroformlösung des Platosalzes mit dem betreffenden Halogen behandelt wird.

Digitized by Google

Chlorid: $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} Pt \begin{matrix} SMe_2 . Cl \\ SMe_2 . Cl \end{matrix}$.

Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 218° ohne zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	42,30 %	42,39 %.

Bromochlorid: $Br_2Pt(SMe_2Cl)_2$.

Orangegelb.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	35,45 %	34,75 %.

Bromid: $Br_2Pt \begin{matrix} SMe_2 . Br \\ SMe_2 . Br \end{matrix}$.

Rothbraune, monokline Krystalle. Von Weibull aus Chloroform in messbaren Krystallen erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,52 %	30,52 %
Me_4	9,39 „	—
S_2	10,02 „	9,72 „
Br_4	50,08 „	49,36 „
	100,00 %	

Jodochlorid: $J_2Pt \begin{matrix} SMe_2Cl \\ SMe_2Cl \end{matrix}$.

Grünlich schwarzes, glänzendes Krystallpulver.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,27 %	30,01 %.

Jodobromid: $J_2Pt \begin{matrix} SMe_2Br \\ SMe_2Br \end{matrix}$.

Wie das vorige.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,60 %	26,57 %.

Jodid: $J_2Pt \begin{matrix} SMe_2J \\ SMe_2J \end{matrix}$.

Glänzendes, fast schwarzes Krystallpulver.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,58 %	23,58 %
S_2	7,74 „	7,58 „.

Digitized by Google

Ueber Persulfocyansäure und Di-Thiocyansäuren;

von

Peter Klason.

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, dass der Einfluss, welchen Mineralsäuren auf die Zersetzung des Rhodanwasserstoffs ausüben, verschieden ist und abhängt von dem Gewichtsverhältniss zwischen Rhodanwasserstoff, Säure und Wasser. Die Reaction kann dabei verschiedene Richtungen einschlagen.

1. Bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser addiren sich die Säure (Salzsäure) und der Rhodanwasserstoff zu einander. Das Chlorid der Thiocarbaminsäure oder Thioharnstoffchlorid, NH_2CSCl, wird gebildet.

2. Ist die Menge der anwesenden Mineralsäure sehr gross gegenüber der des Rhodanwasserstoffs, die Wassermenge aber gering, so tritt primär eine Hydration des Rhodanwasserstoffs nach der Formel $CSNH + H_2O = CONH + H_2S$ ein. Die gebildete Cyansäure zerfällt secundär nach bekannter Art in Kohlensäure und Ammoniak. Der Schwefelwasserstoff wird aber nicht frei, sondern vereinigt sich mit dem Rhodanwasserstoff zu Dithiocarbaminsulfid oder, was vielleicht noch wahrscheinlicher ist, setzt sich mit in der Lösung vorhandenem Thioharnstoffchlorid um in Chlorwasserstoff und Dithiocarbaminsulfid. Folgende Formeln versinnlichen diese Vorgänge:

I. $$CSNH + H_2O = CONH + H_2S,$$

II. $$2\,CSNH + H_2S = (NH_2CS)_2S,$$

III. $$2\,NH_2CSCl + H_2S = (NH_2CS)_2S + 2\,HCl.$$

3. Ist die anwesende Menge der Mineralsäure gross gegen die des Rhodanwasserstoffs und die Wassermenge auch nicht gering, so tritt primär eine Hydration des Rhodan-

[1]) Ueber die Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoff, dies. Journ. [2] **36**, 57.

Digitized by Google

wasserstoffs ein nach der Formel: $HSCN + H_2O = HSCONH_2 = COS + NH_3$. Die für diese Reaction geeigneten Molekülzahlen sind: 1 Mol. $NH_4SCN + 12$ Mol. $H_2SO_4 + 53$ Mol. H_2O.[1])

Daraus wurde geschlossen, dass Rhodanwasserstoff unter gewissen Umständen die typische Formel der Senföle CSNH besitze, unter anderen Bedingungen wieder ein wahres Sulfhydrat CNSH sei. Diese zwei „desmotropen" Zustände treten namentlich sehr deutlich hervor in der verschiedenen Art, in welcher Wasser auf die Säure einwirkt. Bei Anwesenheit von wenig Wasser wird Cyansäure und Schwefelwasserstoff, von mehr Wasser aber Monothiocarbaminsäure, resp. Kohlenoxysulfid gebildet. Ich zog daraus den Schluss, dass in wasserfreiem Zustande und zum Theil bei Gegenwart von nur wenig Wasser der Rhodanwasserstoff ein wahres Senföl, CSNH, ist, bei Zusatz von mehr Wasser aber von selbst in Cyansulfhydrat CNSH übergeht. Die Formel CSNH repräsentirt somit die an und für sich stabile Form des Rhodanwasserstoffes.

Zu demselben Resultate, wiewohl auf anderem Wege, kam ich bezüglich der Constitution der Cyansäure.[2]) Die stabile Form, Cyansäure in wasserfreiem Zustande, ist durch die Formel CONH repräsentirt, durch Zusatz von Wasser geht dieser Körper aber von selbst in CNOH über.

In dieser Abhandlung werde ich meine Untersuchungen über den bekannten Uebergang von Rhodanwasserstoff in Persulfocyansäure besprechen.

In dem schon zu Anfang citirten Aufsatze habe ich die günstigsten Bedingungen für den Uebergang des Rhodanwasserstoffes in Persulfocyansäure erwähnt. „Die eigentliche typische Bildung von Persulfocyansäure erfolgt in einer concentrirten wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoff, welche frei von anderen Säuren ist. Anstatt die Bildung von Persulfocyansäure zu befördern, üben sogar andere

[1]) Vergl. Klason: Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Kohlenoxysulfids, dies. Journ. [2] **36**, 68.

[2]) Vergl. Ueber Cyanursäure, Di- und Trithiocyanursäure, dies. Journ. [2] **33**, 128.

Digitized by Google

Säuren eine hemmende Wirkung auf den Uebergang von Rhodanwasserstoff in Persulfocyansäure aus."

Die vortheilhafteste Bildung der Persulfocyansäure geschieht daher, wenn man in gesättigter Lösung von Rhodanammonium durch eine berechnete Menge concentrirter Salzsäure Rhodanwasserstoff entbindet.

Darstellung: 1 Kg. Rhodanammonium wird in 650 Ccm. Wasser gelöst. Hierzu wird 1 Lit. 35—40 procentige reine Salzsäure zugesetzt, wonach das Gemisch ein bis zwei Tage sich selbst überlassen wird. Die gebildete Persulfocyansäure wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man erhält etwa 300 Grm. Da mit fortschreitender Bildung von Persulfocyansäure die Verdünnung des rückständigen Rhodanwasserstoffes grösser wird, so ist leicht einzusehen, dass die Reaction allmählich aufhören wird, noch lange bevor aller Rhodanwasserstoff zersetzt ist. Man kann zwar aus der Mutterlauge noch mehr Persulfocyansäure erhalten; sie wird aber zweckmässiger durch Neutralisation mit Ammoniak, Verdampfen bis zur Trockene und Erhitzen in Melamverbindungen übergeführt.

Wird die so erhaltene Persulfocyansäure bei 110° getrocknet — eine Temperatur, welche die Säure ohne jede Zersetzung verträgt — und analysirt, so erhält man nicht exact die für diese Verbindung berechneten Zahlen. Zudem ist die procentische Zusammensetzung verschiedener Proben etwas veränderlich. Immer aber beträgt der Gehalt an Schwefel 1—4 % weniger als der für Persulfocyansäure berechnete.

Dieses Verhalten kann davon herrühren, dass die analysirten Substanzen Gemische von zwei oder mehreren Körpern sind. Es war auch die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass Persulfocyansäure eine complicirtere Zusammensetzung. als die bisher angenommene, hätte.

Um diese Fragen endgültig zu beantworten, war es nöthig, ein für die Säure geeignetes Lösungsmittel aufzusuchen; denn Wasser, Alkohol und Aether lösen davon viel zu wenig (etwa 2,5 Thle. in 1000 Thln. Lösungsmittel), um durch Umkrystallisiren die Säure zu reinigen, resp. in ihre verschiedenen Componenten trennen zu können.

Digitized by Google

Ein geeignetes Lösungsmittel habe ich in etwa 60 procentiger Essigsäure gefunden. Persulfocyansäure ist zwar darin auch schwer löslich, aber immer viel reichlicher als in den oben genannten Lösungsmitteln. Dazu kommt noch, dass sie beim Erkalten nahezu vollständig wieder auskrystallisirt.

Bei wiederholten fractionirten Krystallisationen von Persulfocyansäure verschiedener Darstellung hat es sich dabei gezeigt, dass sie sich in zwei Substanzen theilen lässt, eine schwer lösliche aber besser krystallisirende Substanz, welche die für Persulfocyansäure aufgestellte Formel $C_2H_2N_2S_3$ besitzt und eine leichter lösliche aber viel schlechter krystallisirende, welche weniger Schwefel enthält. Dieser Theil hat annähernd die Eigenschaften der Dithiocyansäure von Fleischer.[1]) Ich bin zwar lange nicht zu einem Körper mit so niedrigem Schwefelgehalt wie der für diese Säure berechnete (54,23 %) ist, gelangt, konnte aber Fractionen mit bedeutend niedrigerem Schwefelgehalt als der der ursprünglichen Substanz erhalten. So konnte z. B. eine Säure mit 61,2 % Schwefelgehalt nach mehrfach wiederholtem Fractioniren aus Essigsäure in mehrere Theile getheilt werden, von welchen der leichter lösliche 58,21 % gab, der am schwersten lösliche wieder 63,58 % S. Wie später auseinander gesetzt werden soll, enthält die rohe Persulfocyansäure in der That durchschnittlich etwa 10 % — 15 % Di-thiocyansäure. Ich habe niemals direct eine Säure erhalten, welche gänzlich von Dithiocyansäure frei war, aber ich habe beobachtet, dass, je concentrirter die Rhodanwasserstoffsäure beim Uebergang in Persulfocyansäure ist, diese desto weniger Dithiocyansäure enthält, und umgekehrt. Mit der allmählich fortschreitenden Bildung von Persulfocyansäure aus Rhodanwasserstoffsäure nimmt der Schwefelgehalt ein wenig ab, resp. der Gehalt an Dithiocyansäure zu.

In ganz reinem Zustande wird die Persulfocyansäure am besten aus ihrem reinen Baryumsalz (s. unten) dargestellt. Man mischt zu diesem Zweck warme Lösungen von per-

[1]) Ann. Chem. 179, 204.

Digitized by Google

sulfocyansaurem Baryum und Salzsäure mit einander, wäscht die dabei ausgeschiedene Säure mit kaltem Wasser und krystallisirt sie nöthigenfalls aus 60procent. Essigsäure um. Das Verfahren von Glutz[1]), nach welchem man die rohe Persulfocyansäure in conc. Ammoniak löst und sie wieder durch eine Säure ausfällt, kann nach dem Gesagten nicht ganz zum Ziele führen. Man erhält ein Gemisch von persulfocyansaurem und dithiocyansaurem Ammoniak, aus welchem Salzsäure die beiden Säuren wieder ausfällt. Zwar sind die dithiocyansauren Salze in der Wärme viel weniger beständig als die persulfocyansauren. Man sollte daher glauben, dass durch Erwärmen von einem Salzgemisch dieser beiden Säuren die dithiocyansauren Salze in Rhodansalze übergeführt werden könnten, während die persulfocyansauren Salze sich intact verhielten. Indessen entgeht immer bei Anwesenheit von persulfocyansauren Salzen ein Theil der dithiocyansauren Salze dieser Zersetzung. Die Beständigkeit der dithiocyansauren Salze wird durch Anwesenheit von persulfocyansauren erhöht, sobald diese letzteren sehr überwiegen.

Die aus reinem persulfocyansaurem Baryum erhaltene Säure, welche aus Essigsäure umkrystallisirt war, gab bei der Analyse folgende Zahlen.

In Procenten nach der Formel: $C_2H_2N_2S_3$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	16,00	16,05 %
H	1,34	1,48 „
N_2	18,66	18,42 „
S_3	64,00	64,11 „ .

Die rohe Persulfocyansäure, aus wässriger Lösung ausgeschieden, enthält, wie schon gesagt, ca. 10% Dithiocyansäure. Destillirt man eine Aetherlösung von Rhodanwasserstoff, so geht auch diese grösstentheils in Persulfocyansäure über, welche in der Retorte zurückbleibt, wie ich schon früher erwähnt habe.[2]) Die so erhaltene Säure ist aber viel

[1]) Ann. Chem. **154**, 40.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **35**, 408.

Digitized by Google

reicher an Dithiocyansäure und verhält sich daher in vielen Beziehungen anders, als die reine Persulfocyansäure. Sie löst sich z. B. reichlicher in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, ohne jedoch beim Erkalten wieder auszukrystallisiren, wie es die reine Persulfocyansäure thut. Mehrere Analysen zeigten auch erhebliche Differenzen von der Zusammensetzung der Persulfocyansäure. Ich glaubte daher eine Zeit lang hier eine selbständige Verbindung zu haben; da es mir aber später gelang, die Persulfocyansäure leicht und nahezu quantitativ in die noch zu erwähnende wohlcharakterisirte Persulfocyanglykolsäure überführen zu können, so wurde mir das wahre Verhältniss dann erst klar. Die Dithiocyansäure kann nämlich nicht in eine ähnliche Verbindung übergeführt werden.

Wie ich früher gezeigt habe, kann man Rhodanwasserstoff in Gasform wie in flüssiger Form als die Muttersubstanz der Senföle annehmen, während, mit Wasser, Alkoholen und Aether gemengt, sie als Thiocyansäure aufzufassen ist. Der Uebergang des Wasserstoffsenföles, wie man die Verbindung CSNH nennen könnte, in Thiocyansäure ist eben durch Wasser, Alkohol oder Aether bedingt, welche mit Rhodanwasserstoff Verbindungen eingehen, wie ich in dem eben citirten Aufsatz experimentell festgestellt habe. Wie Untersuchungen der neuesten Zeit lehren, steht diese Erscheinung nicht vereinzelt da. Namentlich haben Hantzsch und Herrmann[1]) kürzlich bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureesters solche Uebergänge sehr schön gezeigt. Der Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther z. B., welcher an sich farblos ist, geht beim Schmelzen in gefärbten Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther über. In Benzol und Chloroform gelöst, ist die Verbindung gefärbt, in Alkohol dagegen farblos in Folge der Bildung eines Alkoholates. Die beiden Formen des Rhodanwasserstoffs sind aber farblos und die Uebergänge daher nicht so leicht zu verfolgen.

Die Persulfocyansäure ist nun auch in eminentem Grade ein tautomerer Körper, wie ich schon vor längerer Zeit kurz

[1]) Ber. 21, 1757.

Digitized by Google

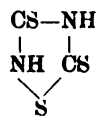
erwähnt habe[1]) und hier tritt die Aehnlichkeit mit den Derivaten von Succinylobernsteinsäureäther insofern mehr hervor, als die eine Form gelb gefärbt, die andere dagegen farblos ist.

Isopersulfocyansäure oder Xanthanwasserstoff.

Da die normale Persulfocyansäure äusserst leicht in eine isomere Verbindung übergeht, so ist die gewöhnliche Persulfocyansäure die Isosäure. Da sie von der normalen Säure sehr abweichende Eigenschaften hat, so ist es vielleicht zweckmässig, den synonymen Namen „Xanthanwasserstoff" allein für die Isosäure beizubehalten.

In ganz reiner Form ist die Säure in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich, etwas leichter, wie ich früher erwähnt habe, in 60 procent. Essigsäure. Aus den Lösungen krystallisirt sie in hübschen, gelben, dichroitischen Prismen. Je mehr sie mit Dithiocyansäure verunreinigt ist, desto weniger gut krystallisirt sie.

Schon Glutz[2]) hat die Constitutionsformel:



für diese Verbindung aufgestellt, und sie damit begründet, dass die Säure mit nascentem Wasserstoff in saurer Lösung in Thiocarbamid und Schwefelkohlenstoff übergeht. Durch Behandeln mit Anilin erhielt er Phenyldithiobiuret. Bei der letzteren Reaction erhält man aber sehr viel Rhodanwasserstoffanilin, wie meine Versuche ergeben haben. Es ist dies auch dadurch erklärlich, dass die Reaction in alkalischer Lösung vor sich geht, in welcher Xanthanwasserstoff leicht in normale Persulfocyansäure übergeht. Xanthanwasserstoff wird nicht von Jod oxydirt. Mit Ammoniak entsteht kein Dithiobiuret, sondern Ammoniak wirkt wie die anderen Alkalien.

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 128.
[2]) Ann. Chem. **154**, 50.

Digitized by Google

Normale Persulfocyansäure.

Schon der Entdecker des Xanthanwasserstoffs, Wöhler, hat beobachtet, dass durch die Einwirkung von Alkalien Schwefel abgeschieden wird. Voelckel[1]) stellte ausführliche Untersuchungen über diesen Gegenstand an. Er findet, dass dabei etwa 5 % Schwefel abgeschieden werden, und glaubt daher, dass bei Behandlung von Xanthanwasserstoff mit Alkalien eine neue Säure gebildet wird, deren Gehalt an Schwefel zwischen denen von Xanthanwasserstoff und Rhodanwasserstoff liegt. Nach späteren Untersuchungen von Fleischer[2]) ist dies nicht der Fall, sondern Xanthanwasserstoff zerfällt vollständig nach der Formel: $C_2H_2N_2S_3 = C_2H_2N_2S_2 + S$, er wird in Schwefel und Dithiocyansäure zersetzt. Der richtige Sachverhalt ist jedoch sowohl Voelckel wie Fleischer entgangen. Durch Alkalien wird allerdings Xanthanwasserstoff zum Theil in Dithiocyansäure und Schwefel zersetzt, aber die Dithiocyansäure, welche durch die Alkalien in die „normale" Form übergegangen ist, löst wieder allmählich den ausgeschiedenen Schwefel und geht damit in ein Salz der „normalen" Persulfocyansäure über. Bei dieser Operation erhält man daher ein Gemisch von persulfocyansauren und dithiocyansauren Salzen, in welchen abwechselnd die eine oder die andere Säure überwiegen kann, und zwar bewirken grössere Concentrationen der Lösungen und längere Zeit, bevor der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt wird, Erhöhung des Gehaltes an Persulfocyansäure, während das Umgekehrte das Vorherrschen der Dithiocyansäure begünstigt. Mehrere Versuche haben gelehrt, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Xanthanwasserstoff niemals eine Lösung erhalten werden kann, welche nur die eine Säure enthält. Dass Fleischer durch Einwirkung von conc. Kalilauge auf Xanthanwasserstoff und darauf folgendes Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Schwefel Krystalle von reinem dithiocyansauren Kali erhalten konnte, ist nur dadurch erklärlich,

[1]) Ann. Chem. 43, 74.
[2]) Das. 179, 204.

Digitized by Google

dass das in seiner Lösung anwesende persulfocyansaure Kali (15%—20% von dem dithiocyansauren Salz) als leichter löslich und schwieriger krystallisirbar in der Mutterlauge blieb.

Bei Darstellung von Persulfocyansäure, wie von Verbindungen derselben, geht man am besten von dem Baryumsalz aus. Dieses wird in folgender Weise erhalten.

100 Grm. krystallisirtes Barythydrat, 50 Grm. roher Xanthanwasserstoff und 300 Grm. Wasser werden gemischt. Es tritt bald unter ziemlich starker Wärmeabsorption Lösung ein. Das Ganze wird längere Zeit bei gelinder Wärme digerirt, bis der im Anfange ausgeschiedene Schwefel zum grössten Theil wieder gelöst ist. Die Lösung ist gelbbraun und enthält ein Gemisch von persulfocyansaurem und dithiocyansaurem Baryum. Sie wird im Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten gesteht das Ganze allmählich zu einer Krystallmasse von persulfocyansaurem Baryum. Dieses wird stark ausgepresst, in warmem Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt, bis die Lösung farblos wird. Bei Concentration, am besten im Vacuum, scheidet sich das persulfocyansaure Baryum als weisses Krystallmehl von mikroskopischen Nadeln aus.

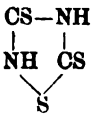
Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von diesem Salz mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so krystallisirt sogleich Xanthanwasserstoff aus. Versetzt man aber eine verdünnte und auf 0° abgekühlte Lösung mit ebenfalls auf 0° abgekühlter verdünnter Salzsäure, so krystallisirt in der ersten Zeit nichts heraus. Wird diese Lösung nun mit auf 0° abgekühltem Aether geschüttelt, so geht die freigemachte Persulfocyansäure beinahe vollständig in die Aetherlösung über. Wird diese Lösung bei niedriger Temperatur abgedampft, so krystallisirt bei einer gewissen Concentration mit einem Mal Xanthanwasserstoff aus. Der Xanthanwasserstoff ist dagegen in Wasser sehr schwer löslich und wird nur spurenweise von Aether daraus extrahirt.

Aus diesen Versuchen ist zu schliessen, dass Persulfocyansäure eine farblose, in Wasser und Aether leicht lösliche Säure ist, welche in freiem Zustande äusserst leicht in die isomere Verbindung, Xanthanwasserstoff, übergeht.

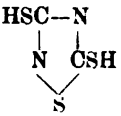
Digitized by Google

welche ihrerseits gelb und in Wasser und Aether sehr schwer löslich ist.

Lassen wir die Formel von Glutz



als wahrscheinlicher Ausdruck für die Constitution des Xanthanwasserstoffes gelten, so repräsentirt die Formel



die normale Persulfocyansäure.

Der Versuch lehrt, dass der Uebergang von Xanthanwasserstoff in Persulfocyansäure wenigstens zum grossen Theil nicht direct vor sich geht, sondern dass intermediär Dithiocyansäure gebildet wird. Wenn wir der Isodithiocyansäure die Formel

beilegen, so ist die Formel der normalen Dithiocyansäure:

Es kann als gewiss angenommen werden, dass durch die Einwirkung von Alkali auf die 5-gliedrige Kette des Xanthanwasserstoffs diese gesprengt wird, um sich wieder zu der 4-gliedrigen Kette der normalen Dithiocyansäure zu schliessen, welche sodann direct Schwefel aufnimmt und in die 5-gliedrige Kette der normalen Persulfocyansäure übergeht.

Das am meisten Befremdende bei diesen Reactionen ist, dass die normale Dithiocyansäure direct Schwefel aufnimmt und in die 5-gliedrige Persulfocyansäure übergeht. Dieses ann wohl erklärt werden durch die grosse Spannung, welche

Digitized by Google

nach mehreren Forschern[1]) in 4- und 3-gliedrigen Verbindungen sich vorfindet. Diese Spannung zeigt sich auch in dem überaus leichten Uebergang der Dithiocyansäure in Thiocyansäure. Es wäre ja nicht unmöglich, dass nicht nur Schwefel, sondern auch gewisse andere Elemente, z. B. Sauerstoff aufgenommen werden können. Ob dies der Fall ist, darüber mögen künftige Versuche entscheiden.

Dass die normale Persulfocyansäure wirklich 2(SH) enthält, lehren die Eigenschaften der Verbindung. Dass weiter die Verbindung ein Schwefelatom in derselben Weise gebunden enthält, wie Schwefel im Thiophen, lässt sich dadurch zeigen, dass nur zwei Schwefelatome in Persulfocyansäure durch übermangansaures Kali oxydirt werden. Als sicher kann festgestellt werden, dass die normale Persulfocyansäure in demselben Verhältniss zu Thiophen steht, wie Thiocyanursäure zum Benzol. Weiter kann auch als wahrscheinlich angenommen werden, dass Persulfocyansäure und Xanthanwasserstoff sich zu einander verhalten wie Benzol zum Hexamethylen. Ich glaube daher, dass die Persulfocyansäure dieselben unvollständigen centralen Bindungen besitzt, welche neulich v. Baeyer im Benzol annimmt. Durch eine solche Auffassungsweise wäre es auch erklärlich, dass das ringförmig gebundene Schwefelatom durch Oxydation nicht in einen Sulfoncomplex übergeführt wird. In Bezug auf Bindungsart steht es in der Mitte zwischen Sulfid- und Sulfinverbindungen.

Den Eigenschaften der Persulfocyansäure wird daher am besten Rechnung getragen durch die Annahme, dass die Kohlenstoffatome darin eigentlich dreiwerthig, die Stickstoffatome zweiwerthig fungiren, und dass ihre noch ungesättigten Verbindungseinheiten, sowie die rückständigen Affinitäten des Schwefels äusseren Einflüssen unzugänglich sind.

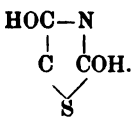
Wird zu einem löslichen Salz der Persulfocyansäure Jodlösung zugesetzt, so verschwindet die Farbe rasch, bis auf ein Molekül Persulfocyansäure nahe zwei Atome Jod

[1]) Vergl. v. Baeyer, Ber. 18, 2277; Wunderlich, das. 19, 262 Ref.; V. Meyer u. Riecke, das. 21, 946.

Digitized by Google

verbraucht sind. Zugleich fällt allmählich ein weisser Niederschlag aus, welcher aber zu zersetzlich war, um in eine für die Analyse geeignete Form übergeführt werden zu können. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die genannte Verbindung das Bisulfid der Persulfocyansäure.

Behandelt man eine Lösung von einem persulfocyansauren Salz mit Kaliumpermanganat, so verschwindet die Farbe des letzteren rasch, bis auf ein Molekül Persulfocyansäure 8 At. Sauerstoff verbraucht sind. Hierbei werden zwei Schwefelatome der Persulfocyansäure zu Schwefelsäure oxydirt, das dritte Schwefelatom wird aber nicht angegriffen. Es entsteht wahrscheinlich eine Säure von der Constitution:



Diese Säure ist aber leicht zersetzlich, und es ist mir nicht gelungen, sie in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen.

Die Salze der Persulfocyansäure sind im allgemeinen entweder äusserst leicht löslich und schwierig in krystallisirter Form zu erhalten oder aber unlöslich. Nur das Baryumsalz kann leicht krystallisirt erhalten werden.

In einer Lösung von persulfocyansaurem Kali verursacht Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, Blei- und Wismuthsalze geben gelbe Niederschläge, Silbernitrat fällt gelbweiss. Die Niederschläge sind im Ueberschuss von Kalisalz nicht löslich. Kadmium-, Zink-, Quecksilber-, Kobalt-, Nickel- und Eisenoxydulsalze geben auch Niederschläge, welche aber im Ueberschuss von Kalisalz löslich sind. Eisenchlorid erzeugt einen schwarzen Niederschlag, welcher allmählich weiss wird.

Persulfocyansaures Baryum, $C_2N_2S_3Ba + 4H_2O$. Die Darstellung von diesem Salz ist schon erwähnt. Gewöhnlich krystallisirt es in mehligen Massen von feinen Nadeln, bisweilen aber auch in harten klingenden Krusten mit undeutlich entwickelten Krystallindividuen. Umkrystallisirt

Digitized by Google

und genügend mit Thierkohle behandelt, bekommt man es sowohl in Lösung, wie in fester Form, vollständig weiss. Eine Lösung von dem Salze wird aber allmählich von selbst wieder intensiv gelb. Das Salz ist ziemlich leicht löslich. Die Beständigkeit der Lösung ist nicht sehr gross. Bei etwa 12 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat vollständige Zersetzung ein in Rhodanbaryum und Schwefel. Trotzdem kann das Salz ohne erhebliche Zersetzung auf dem Wasserbade concentrirt werden. Die Lösung des Salzes reagirt schwach alkalisch.

Ergebniss der Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	38,38	38,25%—38,44%
S_3	26,89	27,16 %
C_2	6,78	6,53 „
H_3	2,24	2,24 „
$4H_2O$	20,17	20,46 „

3 Mol. Wasser gehen bei 110° weg, das 4. Mol. erst gegen 150°.

Das neutrale Kaliumsalz, aus dem Baryumsalz und Kaliumcarbonat erhalten, trocknet im Vacuum zu einer compakten Masse ein, welche an der Luft bald zerfliesst.

Das saure Kaliumsalz, $KHC_2N_2S_3 + H_2O$, habe ich erhalten nach längerem Digeriren einer alkoholischen Kalilösung mit etwas überschüssigem Xanthanwasserstoff in der Kälte. Es krystallisirte in schönen, gelben Krystallen, welche nicht umkrystallisirt werden konnten.

	Berechnet:	Gefunden:
K	18,96	18,41 %
S_3	46,57	46,55 „

Das Calciumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Baryumsalz, ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich und krystallisirt erst nach Monate langem Stehen im Exsiccator. Es wurde nicht analysirt.

Das Bleisalz, aus dem Baryumsalz und Bleiacetat dargestellt, ist ein schön gelber, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	58,31	58,72 %.

Digitized by Google

Das Silbersalz, aus dem Baryumsalz und Silbernitrat dargestellt, ist ein gelbweisser Niederschlag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	59,34	59,76 %.

Diese Verbindung ist möglicherweise isomer mit dem Niederschlag, welcher erhalten wird durch Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Xanthanwasserstoff. Xanthansilber wird nämlich allmählich von selbst schwarz vom gebildeten Schwefelsilber, wie schon Voelckel[1]), sowie Hermes[2]) angeben. Silberpersulfocyanat ist dagegen sehr beständig. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage kann nur durch Einwirkung eines Alkyljodids auf die beiden Verbindungen stattfinden. In dem einen Falle darf man erwarten, dass Alkylpersulfocyanat entsteht, in dem andern aber von einem Xanthanalkyl. Die sehr geringe Löslichkeit von Xanthanwasserstoff in Wasser (etwa 2,4 Grm. im Liter) hat die Ausführung dieses Versuches bis jetzt gehindert.

Persulfocyansaures Aethyl.

Eine Lösung von 2 Mol. Kalihydrat in dem doppelten Gewicht Wasser wurde mit 1 Mol. Xanthanwasserstoff versetzt und eine Zeit lang damit bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Die Lösung wurde nun mit Alkohol und 2 Mol. Jodäthyl versetzt, worauf im Wasserbade 3 Stunden lang gekocht wurde. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde durch Wasser ein dunkelroth gefärbtes Oel abgeschieden. Dieses Oel, welches viel Rhodanäthyl enthält, wurde durch wiederholte Destillationen im Vacuum und Behandlung mit Thierkohle gereinigt, wonach es als ein ziemlich stark lichtbrechendes und vollständig farbloses Oel von der Consistenz des Baumöls erhalten wird. Das reine Oel hat einen sehr schwachen, etwas süsslichen Geruch. Vol.-Gew. bei $18^0 = 1{,}2544$. Im Vacuum siedet der Ester ohne Zer-

[1]) Ann. Chem. **43**, 76.
[2]) Dies. Journ. **97**, 482.

Digitized by Google

setzung bei etwa 190°. Er geht auch mit Wasserdämpfen über, aber sehr langsam.

	Ber. für $(C_2H_5)_2C_2N_2S_3$:	Gefunden:
C	34,95	35,23 %
H	4,85	4,90 „
S	46,60	46,83 „
N	13,60	—
	100,00	

Gegen Ammoniak ist der Ester sehr beständig. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf etwa 200° erhitzt, trat keine Einwirkung ein. Es war mir daher nicht möglich, ein Amid darzustellen.

Der Ester hat schwach basische Eigenschaften, insofern er in starker Salzsäure löslich ist, bei Verdünnung aber wieder abgeschieden wird. Mit Salzsäure bei hoher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, zersetzt er sich vollständig und zwar unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Aethylsulfhydrat und Aethylpolysulfiden. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat behandelt, liefert er unter Bildung von Aethylsulfhydrat persulfocyansaures Kalium. Es ist somit klar, dass Aethyl und Schwefel aneinander gebunden sind.

Es mag hier besonders hervorgehoben werden, dass während die Salze der Persulfocyansäure verhältnissmässig leicht gespalten werden, die Aether dieser Säure ausgezeichnet sind durch eine sehr hohe Beständigkeit. Dieselbe Festigkeit scheint überhaupt einzutreten, sobald Wasserstoff in der Persulfocyansäure durch organische Radikale ersetzt ist. Die Spaltung des löslichen persulfocyansauren Salzes scheint daher möglicherweise davon abzuhängen, dass sie in wässriger Lösung zum kleinen Theil wieder in Isopersulfocyansäure übergeht, welche leichter gespalten wird. Das Nachgelben der Lösungen scheint auch darauf hinzudeuten.

Um die Constitution der Säure weiter zu begründen, habe ich Salze der Persulfocyansäure und Monochloressigsäure gemischt und dabei eine wohl definirte Säure, die Persulfocyanglykolsäure, erhalten.

Digitized by Google

Persulfocyanglykolsäure: $C_2N_2S'(SCH_2COOH)_2$.

Diese Säure habe ich in folgender Weise dargestellt. 1 Mol. Xanthanwasserstoff wird mit einer Lösung von 2 Mol. Kalihydrat eine Zeit lang unter Umschütteln behandelt. Ohne zu filtriren, wird nun eine Lösung von 2 Mol. monochloressigsaurem Natrium zugesetzt. Die Umsetzung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter fühlbarer Wärmeentwicklung ein. Die Reaction wird auf dem Wasserbade beendet. Nach dem Versetzen mit Salzsäure krystallisirt die gebildete Persulfocyanglykolsäure beim Erkalten vollständig aus. Sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bis sie schneeweiss auskrystallisirt.

Nach obenstehender Formel berechnet:		Gefunden:
C	27,06	27,30 %
H	2,25	2,50 „
S	36,09	35,83 „

Die Säure ist sehr beständig, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in siedendem dagegen leicht löslich. Sie krystallisirt in langen, dünnen, schräg abgeschnittenen Tafeln. Bei 177° schmilzt sie unter Zersetzung. Sie giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge. Eisenchlorid fällt gelb. Durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wird neben anderen Produkten Thioglykolsäure gebildet. Die Verbindungen der Säure sind durchgängig farblos, wenn nicht die Basis eine andere Farbe bedingt.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich und schwierig deutlich krystallisirt zu erhalten.

Das Baryumsalz krystallisirt in langen, farblosen Prismen, welche leicht verwittern. Es ist schwer löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	34,16	34,01 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	11,87	11,03 „

Das Calciumsalz ist etwas leichter löslich und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in hübschen, zusammen-

Digitized by Google

geballten Prismen. In der Wärme setzt es sich als Haut auf der Oberfläche der Lösung ab. Es krystallisirt mit $3^1/_2$ Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	13,15	13,09 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	17,16	17,03 „

Das Zinksalz ist schwer löslich. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, meistens nicht in deutlichen Krystallindividuen.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	19,75	19,91 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	5,18	5,38 „

Das Cadmiumsalz ist schwer löslich und krystallisirt in kleinen, besenartig angeordneten Prismen. Es krystallisirt ohne Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Cd	29,78	30,10 %.

Das Kupfersalz ist schwer löslich und krystallisirt in blauen Nadeln. Es enthält lufttrocken nahe 6 Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	19,26	19,58 % (in wasserfreiem Salz)
H_2O	24,82	23,78 „

Der Aethylester wird leicht erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine heisse alkoholische Lösung der Säure. Er ist eine farb- und beinahe geruchlose, dickliche Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Das Amid, aus dem Ester und Ammoniak dargestellt, krystallisirt in dünnen, hübschen Prismen, welche bei 125° schmelzen.

Iso-Dithiocyansäure.

Wie bekannt, hat Fleischer (a. a. O.) zuerst diese Verbindung dargestellt. Er löste Xanthanwasserstoff in Kalihydrat, filtrirte vom ausgeschiedenen Schwefel und versetzte das Filtrat mit absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit theilte sich in zwei Schichten, von welchen die untere nach Concentration über Schwefelsäure im Vacuum erst Krystalle

Digitized by Google

von Rhodankalium und dann von Kaliumdithiocyanat absetzte. Wurde zu einer Lösung von dem Kaliumsalz eine Säure zugesetzt, so trübte sich im ersten Momente die Flüssigkeit nicht. Allmählich setzte sich ein gelber Körper in Form einer weichen, plastischen Masse ab, die nach und nach vollkommen erhärtete. Bei der Analyse wurden die für Rhodanwasserstoff berechneten Zahlen erhalten. Fleischer nannte die Säure Dithiocyansäure. Nach dem früher Gesagten repräsentirt sie die Isoform.

Ich habe früher erwähnt, dass der rohe Xanthanwasserstoff immer mehr oder weniger von Isodithiocyansäure enthält, was übrigens auch ältere Analysen bestätigen, und dass, wenn der Gehalt an dieser Verbindung irgend beträchtlicher ist, die Krystallisationsfähigkeit des Xanthanwasserstoffes dadurch verloren geht. Nach dem verschiedenen Gehalt des Xanthanwasserstoffes an Isodithiocyansäure variirt natürlich die procentische Zusammensetzung desselben. Nach der von mir gegebenen Methode oder nach Voelckel-Glutz dargestellt, hat der Xanthanwasserstoff die mittlere Zusammensetzung: C = 16,19 %, H = 1,37 %, N = 19,12 %, S = 63 %, und enthält demnach etwa 9 % Dithiocyansäure, was auch durch Darstellung von Persulfocyanglykolsäure bestätigt wurde. Durch Destillation einer Aetherlösung von Rhodanwasserstoff wurde ein Xanthanwasserstoff erhalten, welcher viel reicher an Isodithiocyansäure war. Schliesslich mag erwähnt werden, dass durch freiwillige Zersetzung von wasserfreiem Rhodanwasserstoff ein Gemisch von Xanthanwasserstoff und Dithiocyansäure erhalten wird, welches reich an Isodithiocyansäure ist. Auch durch Versetzen von einer gesättigten, wässrigen Lösung von Rhodanammonium mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration wird ein ähnliches an Dithiocyansäure sehr reiches Gemisch enthalten. Hermes[1]) hat einen solchen Fall ausführlich beschrieben. „50 Grm. einer bei 18° gesättigten Schwefelcyanammoniumlösung wurden mit 150 Ccm. Schwefelsäure von 1,48 spec. Gew. vermischt. Auf der Oberfläche sammelten sich ölartige,

[1]) Dies. Journ. 97, 472.

Digitized by Google

helle, dann dunkler gelb werdende Tropfen, die sich vermehrten und schliesslich eine ganze Schicht bildeten. Mit der Bildung dieses Körpers entstand ein lebhaftes Knistern, das besonders beim Schütteln des Gefässes ausserordentlich heftig wurde. Oelige Tropfen fielen zu Boden und stiegen zur Oberfläche. Die gelbe Schicht bildete eine zähe, nach sechs Stunden feste Kruste." Die Substanz wurde von Hermes nicht analysirt. Er glaubte aber, dass sie das dem Cyamelid analoge Thiocyamelid war. Es besteht aber aus einem Gemisch von Xanthanwasserstoff und Isodithiocyansäure zu etwa gleichen Theilen, wie nach schon mehrfach erwähnten Methoden festgestellt wurde. Wird eine Lösung von einem dithiocyansauren Salz mit einer Säure versetzt, so wird die Lösung erst gelb und nach kurzer Zeit fällt eine intensiv gelbe, klebrige Masse von Isodithiocyansäure aus, welche allmählich erhärtet. Sie hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher auch im getrockneten Zustand eine Zeit lang vorhanden ist. Sie erwies sich auch als ein Gemisch von Isodithiocyansäure und Xanthanwasserstoff und enthält ca. 58 % Schwefel. Es ist mir überhaupt nicht gelungen, diese Verbindung in reiner Form darzustellen.

Normale Dithiocyansäure.

Die Salze der Dithiocyansäure, welche zuerst Fleischer beschrieben hat, sind in reinem Zustande farblos. Fleischer beschreibt sie allerdings als gelb. Wird die Lösung aber mit einer genügenden Menge Thierkohle behandelt, so werden sie vollständig farblos. Sie werden sehr leicht in Rhodansalze gespalten, wie schon Fleischer hervorgehoben hat. Die löslichen dithiocyansauren Salze verhalten sich zu Eisenchlorid insofern den persulfocyansauren Salzen ungleich, dass dadurch kein schwarzer Niederschlag gebildet wird, sondern eine dunkelrothe Färbung entsteht, ganz ähnlich wie bei den Rhodansalzen, nur verschwindet diese Färbung sehr schnell. Die Lösung wird gelb, und zuletzt entsteht ein grauweisser Niederschlag.

Es ist mir auch nicht gelungen, ein von Persulfocyansäure freies dithiocyansaures Salz zu erhalten. Behandelt

Digitized by Google

man Xanthanwasserstoff mit Barythydrat, bis Lösung eingetreten ist, und filtrirt sogleich vom ausgeschiedenen Schwefel ab, so erhält man eine Lösung, welche hauptsächlich dithiocyansaures Baryum, aber auch wechselnde Mengen (10 %—25 %) von persulfocyansaurem Baryum enthält. Es mögen hier zwei diesbezügliche Versuche erwähnt werden.

100 Grm. Xanthanwasserstoff, 63 % Schwefel enthaltend, 210 Grm. krystallisirtes Barythydrat und 600 Grm. Wasser wurden zusammengeschüttelt, bis Lösung eingetreten war. Der ausgeschiedene Schwefel wog 12 Grm. Wäre nur dithiocyansaures Baryum gebildet worden, so sollten sich 19 Grm. Schwefel ausgeschieden haben. Das gebildete dithiocyansaure Baryum enthielt demnach ca. 25 % Baryumpersulfocyanat. Bei einem anderen Versuche wurden 100 Grm. von demselben Xanthanwasserstoff, 210 Grm. Barythydrat und 1000 Grm. Wasser in gleicher Weise behandelt. Der ausgeschiedene Schwefel wog nun aber 15 Grm. Hier waren demnach nur etwa 10 % des Xanthanwasserstoffes in Persulfocyansäure übergegangen.

Somit bildet sich mehr dithiocyansaures Baryum je mehr Wasser bei der Reaction anwesend ist. Die beiden Salze können aber schwierig durch Krystallisation von einander getrennt werden. Wiewohl das in kleinen, strahlig angeordneten Prismen aus der ersten Lösung ausgeschiedene Salz denselben Krystallwassergehalt (2 Mol.) hatte, wie Fleischer für das dithiocyansaure Baryum angiebt, so zeigte doch die Analyse, dass es nicht von Baryumpersulfocyanat frei war, was auch durch Darstellung von Persulfocyanglykolsäure daraus bestätigt wurde. Fleischer stellte allerdings erst das Kaliumdithionat und aus diesem das Baryumsalz dar. Es ist aber sehr schwierig, das Kaliumdithionat krystallisirt zu erhalten, da es noch leichter löslich ist, als Rhodankalium, und zudem persulfocyansaures Kalium enthält. Meistens trocknet das Ganze zu einer krümeligen Masse ein.

Behandelt man dithiocyansaures Kalium mit Jodäthyl, so erhält man keinen Aether der Dithiocyansäure, sondern nur Rhodanäthyl. Fleischer giebt allerdings an, dass er durch Behandeln von dithiocyansaurem Kalium mit Brom-

Digitized by Google

äthyl einen dunkelgefärbten, nicht flüchtigen Aether von derselben Zusammensetzung wie Rhodanäthyl erhalten habe. Ich kann dies aber nicht bestätigen; sobald ich ein ziemlich reines dithiocyansaures Salz zu dem Versuch verwendete, erhielt ich beinahe nur Rhodanäthyl. Der Aether von Fleischer rührte daher wahrscheinlich von Persulfocyansäure her, und die analytische Uebereinstimmung mit Aethyldithiocyanat ist wohl einer unvollständigen Oxydation des Schwefels darin zuzuschreiben. Mehrere von Fleischer's Schwefelbestimmungen deuten übrigens auf unvollständige Oxydation hin.

Auch wenn dithiocyansaure Salze mit chloressigsauren Salzen behandelt werden, so wird keine Dithiocyanglykolsäure gebildet, sondern Cyanthioglykolsäure; wenigstens ist die entstandene Säure leicht löslich und nicht krystallisirbar, was sie der Analogie nach mit Persulfocyanglykolsäure nicht sein dürfte, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich ist. Organische Radikale scheinen somit das Metall in dithiocyansauren Salzen nicht ersetzen zu können, ohne dass Spaltung in Rhodanverbindungen eintritt.

Zu Jod und Kaliumpermanganat verhalten sich die dithiocyansauren Salzen wie die persulfocyansauren.

Die Versuche haben somit gelehrt, dass sowohl Xanthanwasserstoff wie Isodithiocyansäure durch freiwillige Zersetzung des Rhodanwasserstoffes gleichzeitig entstehen. Der nähere Verlauf dieser Zersetzung kann wohl nicht direct verfolgt werden. Unter Zuhülfenahme der nun erworbenen Kenntnisse dieser Verbindungen, mag wohl folgender der wahrscheinlichste sein.

Rhodanwasserstoff wird zuerst zu normaler Dithiocyansäure polymerisirt, welche entweder in die Isosäure direct umgewandelt wird, oder auch durch Aufnahme von Schwefel aus dem Wasserstoffsenföl in normale Persulfocyansäure übergeht, welche von selbst in die Isoform, den Xanthanwasserstoff, verwandelt wird. Das Wasserstoffsenföl wird dabei natürlich zu Blausäure reducirt.

Dass wirklich die normale Dithiocyansäure Schwefel von dem Wasserstoffsenföl aufnehmen kann, ist wohl nicht

Digitized by Google

befremdend, wenn man sich erinnert, dass thatsächlich die dithiocyansauren Salze durch freien Schwefel in persulfocyansaure Salze übergeführt werden können, und dass die Senföle ihr Schwefelatom sehr leicht abgeben. Da nun weiter Wasserstoffsenföl nur in concentrirten Lösungen von Rhodanwasserstoff vorhanden sein kann, so steht dies in Uebereinstimmung damit, dass die Bildung von Xanthanwasserstoff auch nur in concentrirter Lösung vor sich geht, und weiter damit, dass, je mehr die Xanthanwasserstoffbildung fortschreitet und somit die Lösung des noch unzersetzten Rhodanwasserstoffs verdünnter wird, desto mehr der Gehalt des Produktes an Isodithiocyansäure steigt.

Lund, im Oktober 1888.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XV. Zur Kenntniss der beiden m-Bromchinoline;

von

Ad. Claus und **G. N. Vis.**

Vor etwa einem Jahr theilte ich nach den Untersuchungen von Tornier[1]) mit, dass bei der Ueberführung des m-Bromanilins in Bromchinolin beide m-Bromchinoline zugleich entstehen. Die damals gemachte Angabe, dass das eine derselben, damals infolgedessen als die eigentliche Metaverbindung bezeichnet, ein nicht krystallisirendes Oel sei, hat sich bei eingehenderer Untersuchung als nicht richtig erwiesen, und bedarf der folgenden Correctur.

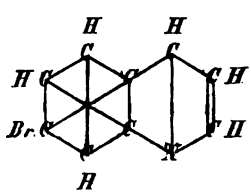
Wenn man das Gemisch der beiden m-Bromchinoline, so wie sie bei der Skraup'schen Synthese entstehen, direct in verdünnter Salpetersäure löst und dann die salpetersauren

[1]) Claus u. Tornier: Ber. 20, 2879.

Digitized by Google

Salze der fractionirten Krystallisation unterwirft, so erhält man ganz so, wie früher beschrieben, zuerst eine Krystallisation vom Schmelzp. 199° und in den meisten Fällen nachher Krystallisationen vom Schmelzp. 163° (uncorr.); diese letzteren Ausscheidungen repräsentiren aber nicht ein einheitliches Salz, sondern das aus ihnen abgeschiedene Oel, welches wir als reine Metaverbindung angesprochen hatten, ist noch ein Gemisch beider m-Bromchinoline, in der Regel auch noch durch etwas m-Bromanilin verunreinigt. Die Bromchinoline waren vorher mit Chromsäure gekocht, so dass kein Anilin mehr vorhanden war. Durch wiederholtes, vorsichtiges fractionirtes Umkrystallisiren des Salzes vom Schmelzp. 163° gelangt man zu einem Nitrat vom Schmelzp. 185° (uncorr.), und dieses ist das reine Nitrat des zweiten m-Bromchinolins. Die aus demselben abgeschiedene Base krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln, deren Schmelzp. 48° (uncorr.) ist. Da hiernach diesem Produkte der höhere Schmelzp. zugehört — der früher zu 32° angegebene Schmelzp. des andern Bromchinolins konnte durch wiederholtes Reinigen nur auf 34° gebracht werden — so wäre ihm, nach der Analogie mit den m-Chlorchinolinen die Anastellung zuzuschreiben, und damit ist in der That auch das Richtige getroffen, wie wir direct haben nachweisen können. Wir haben nämlich, um diese Stellungsfrage definitiv zu entscheiden, das Anaamidochinolin, durch Reduction aus dem Ananitrochinolin von Claus und Kramer[1]) dargestellt, durch die Sandmeyer'sche Reaction in die Bromverbindung übergeführt und dabei als Produkt das Bromchinolin vom Schmelzp. 48° (uncorr.) mit allen seinen gleich zu beschreibenden Eigenschaften erhalten. Es ist demnach jetzt als

Metabromchinolin der Structur:



[1]) Claus u. Kramer: Ber. 18, 1246.

Digitized by Google

die bei 34° (uncorr.) schmelzende Base definitiv zu bezeichnen, deren salpetersaures Salz, wie früher angegeben, bei 199° schmilzt. Die Reinheit der aus diesem Salze erhaltenen Base wurde durch einen besonderen Versuch derart nachgewiesen, dass das Salz in 4 Fractionen mit Platinchlorid gefällt wurde. Aus jeder der 4 Fractionen resultirte nach der Zerlegung genau die gleiche Base vom Schmelzp. 34°. Abgesehen von der kleinen Differenz im Schmelzp. (34° statt 32°) haben wir den Angaben Tornier's über die Salze, die unter der Bezeichnung „Anabromchinolin“[1]) beschrieben sind, nichts hinzuzufügen.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Metabromchinolin zu einem in gelben Nadeln oder prismatischen Säulen charakteristisch krystallisirenden Additionsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 240° (uncorr.) liegt. Die gelben Krystalle sind wasserfrei, entsprechend der Formel:

$$C_9H_6BrN.CH_3J.$$

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,28	36,49 %.

Beim Nitriren, am besten mit einem Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäure mit 1 Thl. Salpetersäure (5 Gew.-Thln. des Nitrirungsgemisches, 1 Gew.-Thl. Base), liefert das Metabromchinolin zwei Mononitroderivate, die für diese Base besonders charakteristisch sind. Das eine dieser Nitroprodukte besitzt fast keine basischen Eigenschaften mehr, und fällt beim Verdünnen der stark sauren, beim Nitrirungsprocess direct erhaltenen Flüssigkeit mit Wasser aus, während das andere Nitroprodukt auch beim noch so starken Verdünnen seiner Salzlösungen nicht zum Dissociiren gebracht, sondern erst beim Neutralisiren mit Natron oder Ammoniak ausgeschieden wird. Das erstere, wir bezeichnen es vor der Hand als:

α-Nitrometabromchinolin, ist offenbar die Orthonitroverbindung. Es krystallisirt in schönen, grossen, durchsichtigen, fast farblosen Säulen (Fig. 1), die namentlich aus ätherischer Lösung ausgezeichnet schön erhalten werden. Dieselben gehören nach der von Hrn. Dr. Stuhlmann

[1]) Ber. 20, 2881.

Digitized by Google

ausgeführten krystallographischen Messung dem monosymmetrischen System an:

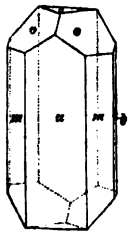


Fig. 1.

$a : b : c = 0{,}7476 : 1 : 0{,}5757$

$\beta = 95^{\circ}\,34'$.

Beobachtete Formen (s. Fig. 1):

$a = (100)\ \infty\ \breve{P}\ \infty$

$m = (110)\ \infty\ P$

$c = (001)\ o\ P$

$o = (111)\ -\ P$

$b = (010)\ \infty\ \breve{P}\ \infty$

Nach der c-Axe gestreckte prismatische Krystalle. Die Flächen a (100) und m (110) sind oft stark gestreift, a (100) ist zuweilen schmal.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$36^{\circ}\ 50'$	$36^{\circ}\ 39'$
$a : o = (100) : (111) =$	$53^{\circ}\ 9'$	$52^{\circ}\ 54'$
$a : c = (100) : (001) =$	$*84^{\circ}\ 22'$	—
$c : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	$*46^{\circ}\ 54'$	—
$o : m = (111) : (110) =$	$44^{\circ}\ 5'$	$43^{\circ}\ 50'$
$o : m = (111) : (1\bar{1}0) =$	$75^{\circ}\ 20'$	$75^{\circ}\ 45'$
$m : c = (110) : (001) =$	$*85^{\circ}\ 29'$	—

Spaltbarkeit auf c (001), auf a (100) und c (001) erscheinen am äussersten Rande des Gesichtsfeldes die optischen Axen.

Die Krystalle schmelzen bei 192° (uncorr.).

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,07	11,20 %.

Das α-Nitrometabromchinolin bildet keine krystallisirten, einfachen Salze, ebenso wenig gelingt es, Halogenalkylverbindungen darzustellen. Dagegen giebt es mit Platinchlorid eine in prachtvollen, hellrothen, säulenförmigen Aggregaten krystallisirende Doppelverbindung, welche sich bei 240° zersetzt. Die Krystalle sind wasserfrei und entsprechen der Zusammensetzung:

$$(C_9H_5 . NO_2 . Br . N . HCl)_2 . PtCl_4.$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,3	21,6 %.

Durch Reduction mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas conc. Salzsäure geht die Nitroverbindung über in

Digitized by Google

α-Amidometabromchinolin. Das direct erhaltene Zinndoppelsalz wird mit Natronhydrat zerlegt, die Base mit Wasserdampf übergetrieben und aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt bildet sie farblose Nädelchen, welche bei 62° (uncorr.) schmelzen. Mit der genauern Untersuchung ist Hr. Vis noch beschäftigt.

Das β-Nitrometabromchinolin entsteht bei der Nitrirung nur in untergeordneter Menge. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, krystallisirt es in fast weissen, meist büschelförmig aggregirten Nadeln, die bei 142° (uncorr.) schmelzen. In messbaren Krystallen konnte es bis jetzt nicht erhalten werden.

Sein Platindoppelsalz bildet goldgelbe, kleine Krystallblättchen, die es von der entsprechenden Verbindung des α-Nitroderivates charakteristisch unterscheiden. Die Krystalle sind wasserfrei.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,28	21,12 %.

Anabromchinolin krystallisirt aus Weingeist in dünnen, langen, farblosen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 48° (uncorr.) liegt; siedet bei 280° (uncorr.) und ist auch mit Wasserdampf flüchtig. Die Salze werden eben von Hrn. Vis eingehend untersucht; zur Charakteristik sei vorläufig folgendes kurz angeführt:

Das salpetersaure Salz, leichter löslich als das der Metaverbindung, krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 185° (uncorr.) schmelzen.

Besonders charakteristisch ist das

Jodmethylat: $C_9H_6BrN.CH_3J$, welches leicht durch zweistündiges Erhitzen der Base mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl entsteht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln, die beim Stehen in schön ausgebildete Sphenoïde übergehen, welche ihrerseits, in heissem Wasser gelöst, beim schnellen Krystallisiren wieder Nadeln liefern. Beide Krystallformen schmelzen bei 205° (uncorr.) Ist das Anabromchinolin durch auch nur geringe Spuren der Metabromverbindung verunreinigt, so geben sich diese

Digitized by Google

bei der Krystallisation des Jodmethylats sofort durch die Bildung der prismatischen gelben Säulen (s. Fig. 2) zu erkennen, deren Schmelzp. 240° ist. Hr. Dr. Stuhlmann hatte die Güte, die Krystalle des Anabromchinolinjodmethylates zu messen und fand dabei die Krystalle, welche einerseits mit dem aus Anaamidochinolin gewonnenen, andererseits mit dem aus m-Bromanilin auf dem Wege der Skraup'schen Synthese erzeugten Anabromchinolin dargestellt waren, krystallographisch vollkommen identisch. Die Krystallbestimmung ist folgende:

Krystallsystem rhombisch, hemiëdrisch.

$a : b : c = 0{,}9850 : 1 : 0{,}3191.$

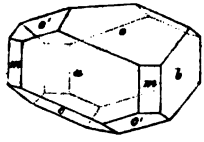


Fig. 2.

Beobachtete Formen (s. Fig. 2):

$a = (100)\ \infty\,\breve{P}\,\infty$, $b = (010)\ \infty\,\breve{P}\,\infty$,
$m = (110)\ \infty\,P$, $o = k\ (111) + P/_2$,
$o' = k\ (1\bar{1}1) - P/_2$.

Bernsteingelbe bis ca 4 Mm. grosse Krystalle. Die Sphenoide sind stets ungleich gross ausgebildet, gewöhnlich erscheint $o = k\ (111)$ vorherrschend $o' = k\ (1\bar{1}1)$ klein.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	44° 40′	44° 34′
$a : o = (100) : (111)$	—	72° 51′
$o : b = (111) : (010)$	—	73° 7′
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	145° 37′	145° 42′
$o : o = (111) : (11\bar{1}) =$	*131° 6′	—
$o : o' = (111) : (1\bar{1}1) =$	*33° 46′	—

Auch das Anabromchinolin liefert beim Nitriren am besten in der nämlichen Weise, wie oben bei der Metaverbindung beschrieben, zwei isomere Mononitroderivate. Auch diese sind durch die Stärke ihrer basischen Eigenschaften wesentlich von einander verschieden, so dass sie sich auch leicht und einfach in der oben bei den Nitroderivaten des Metabromchinolins angegebenen Weise trennen lassen. Die durch Wasser aus der sauren Lösung fällbare, schwache Base, wir nennen sie vor der Hand wieder

α-Nitroanabromchinolin, ist unverkennbar die Orthonitroverbindung, doch muss die definitive Ortsbestimmung noch vorbehalten bleiben. Sie krystallisirt in dünnen, fast

Digitized by Google

farblosen Nadeln, deren Schmelzp. 146° (uncorr.) ist. Sie bildet mit Platinchlorid ein

Platindoppelsalz, welches sich in Form eines undeutlich krystallinischen, aus goldgelben, rundlichen Körnern bestehenden Niederschlages ausscheidet. Das Salz zersetzt sich bei 255° (uncorr.)

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,28	21,22 %.

Das β-Nitroanabromchinolin, welches als stärkere Base erst auf Zusatz von Ammoniak aus seinen Salzlösungen ausfällt, krystallisirt gleichfalls in fast farblosen Nädelchen. Sein Schmelzpunkt ist 126° (uncorr.)

Das gleichfalls eine goldgelbe Ausscheidung bildende. Platindoppelsalz erleidet bei 220° Zersetzung.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,28	21,36 %.

Auch die Untersuchung dieser Verbindungen wird von Hrn. Vis fortgesetzt.

Im Anschluss an die vorstehende Notiz möchte ich noch eine kurze berichtigende Bemerkung über das p-Nitrochinolin anknüpfen, zu der ich durch eine gelegentliche Aeusserung Lellmann's veranlasst bin. In der oben citirten Abhandlung[1]) hatte ich gelegentlich S. 1245 erwähnt, dass Kramer bei der Synthese des p-Nitrochinolins aus p-Nitranilin statt der nach La Coste bei 149° schmelzenden Base ein bei 163° schmelzendes Präparat erhalten habe. Hierauf bezieht sich Lellmann[2]) und meint, dass am Ende auch hier 2 isomere p-Nitrochinoline, die auf Grund der verschiedenen Constitution der Chinolinringe verschieden wären, vorlägen. Dem gegenüber muss ich bemerken, dass das von Kramer beschriebene Präparat überhaupt nicht p-Nitrochinolin, sondern Pseudophenanthrolin gewesen ist. Allerdings konnte man das nach den früheren Angaben La Coste's damals, als ich Kramer's Arbeit veröffentlichte, nicht vermuthen, aber nach der Untersuchung Borne-

[1]) Ber. 18, 1243. [2]) Das. 21, 400.

Digitized by Google

mann's[1]) war es wohl mehr als wahrscheinlich geworden, und in der That konnte ich in diesem Frühjahr, als ich durch die Aeusserung Lellmann's wieder auf diese Angelegenheit geführt wurde, durch Dr. Stiebel für das Kramer'sche Präparat selbst, welches ich noch in Besitz hatte, constatiren lassen, dass es nicht ganz reines Pseudophenanthrolin war. Es scheint für die Chinolinsynthese aus p-Nitranilin von den Reactionsbedingungen abzuhängen, ob man wesentlich p-Nitrochinolin oder Pseudophenanthrolin erhält, ich hoffe darüber nächstens näheren Aufschluss geben zu können. Für das p-Nitrochinolin ist der zuerst von La Coste angegebene Schmelzp. 149° richtig, und auch das von mir und Muchal[2]) aus der Chinolsäure erhaltene Nitrochinolin ist dieselbe p-Nitroverbindung.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe;

von

Theodor Curtius.

Im März 1886 habe ich unter dem Titel: „Diazoverbindungen der Fettreihe" eine Brochüre[3]) über eine neue Klasse von organischen Körpern veröffentlicht, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen der Fettreihe entstehen.

Die kurz nach dieser Publication in Angriff genommene Untersuchung über die Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigäther führte zu so eigenthümlichen und anfangs schwer deutbaren Resultaten, dass ich von der weiteren Verbreitung der in obiger Abhandlung bereits in umfassender Weise niedergelegten Erfahrungen Abstand nehmen zu müssen glaubte, bis jene genügende Aufklärung gefunden hätten.

[1]) Ber. 19, 2377. [2]) Das. 18, 1246.

[3]) „Diazoverbindungen der Fettreihe", Habilitationsschrift, München 1886 (bei Straub).

Digitized by Google

Das Resultat bildete schliesslich die Entdeckung einer Reihe prächtig gefärbter, krystallisirter fetter Verbindungen, welche als complicirt zusammengesetzte Azo- und Azoxyderivate der Essigsäure betrachtet werden können. Sie besitzen unter anderem die bisher einzig dastehende Eigenschaft, durch Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme ihren Stickstoff in Gestalt des lange gesuchten Diamids oder Hydrazins N_2H_4 auszuscheiden.[1])

Durch solche Erfahrungen ist an dem früher über die Diazofettsäuren Mitgetheilten nichts Wesentliches geändert worden, wohl aber werden meine ersten Untersuchungen durch jene in umfassender Weise ergänzt und bereichert. Trotzdem hat in diesem überreichen Arbeitsfelde bis heute noch so manches halbvollendet, so vieles gänzlich unbebaut liegen bleiben müssen.

Eine Anzahl von Schülern und jüngeren Fachgenossen hat mich bei vielen Arbeiten, von denen der grösste Theil nur mit einem aussergewöhnlichen Aufwand an Zeit und Mühe durchgeführt werden konnte, da der so wesentliche Factor des Analogieschlusses hier fast allenthalben versagte, mit Hingebung unterstützt. Ihre Namen finden sich zum Theil über den betreffenden Abhandlungen mitangeführt.

Das glückverheissende Interesse Ad. v. Baeyer's, unter dessen Augen die ersten dieser Untersuchungen ins Leben traten und durchgeführt wurden, war für die letzteren von unschätzbarem Werthe und bleibt eine meiner glücklichsten Erinnerungen.

Ich gebe hier zunächst in dem Rahmen von vier Abhandlungen das experimentelle Material, um auf Grund desselben dann in einer fünften die theoretischen Betrachtungen über die Constitution der fetten Diazo- und Azoverbindungen und die Entstehung des Hydrazins aus ihnen im Zusammenhange mitzutheilen.

Erlangen, im October 1888.

[1]) Ber. **20**, 1632.

Digitized by Google

I. Abhandlung.

Ueber Diazoessigsäure und ihre Derivate;

von

Theodor Curtius.

Erste Abtheilung.

Existens und Bildung von fetten Diazoverbindungen.

Lässt man auf das Chlorhydrat eines Amidosäureäthers ein Nitrit bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (überschüssige Säure) in concentrirter wässriger Lösung einwirken, so scheidet sich der entsprechende diazotirte Fettsäureäther in Form eines gelben, in Wasser wenig löslichen Oeles aus, welches durch Aether mit Leichtigkeit der Lösung entzogen werden kann.[1])

Diese Reaction ist eine ganz allgemeine.[2]) Glycin, Alanin, Tyrosin, Leucin, Amidomalonsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure zeigen, auf obige Weise behandelt, übereinstimmendes Verhalten. Die Beständigkeit der so gewonnenen Diazoverbindungen ist indessen nicht überall gleich gross. Mit Ausnahme derjenigen des Glycins und der Bernsteinsäure und theilweise auch des Alanins sind dieselben noch nicht genauer untersucht worden.

Die Diazotirung von Amidosäuren lässt sich mit einer sehr geringen Menge Substanz ausführen und giebt dadurch ein bequemes Mittel an die Hand, in äusserst charakteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenen Falles ein Körper vom allgemeinen Verhalten einer Amidosäure die Amidogruppe wirklich als solche enthält.[3])[4])

Die Versuche werden im Kleinen leicht und einfach auf folgende Art ausgeführt:

---

[1]) Curtius, Ber. 16, 754 Anm.; 2230. [2]) Dass. 17, 913.

[3]) Das. 17, 959.

[4]) Man kann auch mittelst dieser Reaction innerhalb einer Vorlesungsstunde bequem nachweisen, dass frisches Hühnereiweiss nach dem Behandeln mit Säuren Amid enthält.

Digitized by Google

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — wenige Centigramme genügen in der Regel — in ein Reagensrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol direct über der Flamme, fügt wieder einige Tropfen Alkohol hinzu und verdampft nochmals möglichst vollständig, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. In allen Fällen hinterbleibt ein dicker, in Alkohol und Wasser leicht löslicher Syrup, welcher das oder die Chlorhydrate des ätherificirten Amidosäureäthers repräsentirt. Man löst diesen Rückstand im Reagensrohre in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Aether darüber und setzt dann einen Tropfen einer concentrirten wässrigen Natriumnitritlösung hinzu. Die wässrige Flüssigkeit wird alsbald gelb und trübe; zugleich tritt geringe Stickstoffentwicklung ein, da immer noch etwas freie Salzsäure vorhanden ist. Man schüttelt daher sofort mit Aether aus, um die gebildete Diazoverbindung einer weitergehenden Zersetzung zu entziehen. Durch abwechselnden Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und von Nitritlösung wird die Reaction zu Ende geführt. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, welche man zweckmässig noch mit einigen Tropfen verdünnter Sodalösung, bis die alkalische Reaction derselben bleibt, und dann mit Wasser wäscht, so erhält man den diazotirten Aether der betreffenden Fettsäure in meist sehr eigenthümlich riechenden, gelben Oeltröpfchen, welche sich durch heftige Stickstoffentwicklung auf Zusatz von Mineralsäuren sofort als Diazoverbindung zu erkennen geben.

Das Ausgangsmaterial zu der Darstellung dieser Diazoverbindungen in grösserer Menge bilden die salzsauren Amidosäureäther. Ueber diese in vielen Fällen schwer zugänglichen Körper ist bis heute nur wenig bekannt geworden. Man erhält sie zweckmässig dadurch, dass man die Amidosäuren oder deren Chlorhydrate in absolutem Alkohol so lange mit Salzsäuregas behandelt, bis alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Erkalten scheidet sich die gesuchte Verbindung entweder sofort oder erst nach dem Concentriren auf dem Wasserbade und Stehenlassen über Aetzkalk in krystalli-

Digitized by Google

sirtem Zustande aus. Man befreit dieselbe durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbade, eventuell auch durch einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von anhaftender freier Säure.

Eine genaue Beschreibung der Darstellung der Glycinätherchlorhydrate habe ich früher schon mitgetheilt.[1])

Entstehung des Diazoessigäthers aus Glycinäther. — Nitrite von Amidoverbindungen.

Die diazotirten Fettsäureäther entstehen aus den salpetrigsauren Salzen der Amidoverbindungen durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidokörper verläuft nämlich in zwei Phasen. Zunächst bilden sich die Nitrite der Amidoverbindungen, und aus diesen entstehen auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels (z. B. durch verdünnte Schwefelsäure) Diazoverbindungen.

Es ist mir gelungen, die einzelnen Stadien dieser Reaction festzuhalten und experimentell nachzuweisen, indem ich zunächst das prachtvoll krystallisirende Nitrit des Glycocolläthers und aus diesem Diazoessigäther dargestellt habe.

I. $HCl.NH_2CH_2CO_2C_2H_5 + NOOAg = AgCl + NOOH.NH_2CH_2CO_2C_2H_5$
salpetrigsaurer Glycinäther.

II. $NOOH.NH_2CH_2CO_2CH_5 = 2H_2O + N_2 : CHCO_2C_2H_5$
Diazoessigäther.

Ebenso gelingt es Nitrite von Basen (z. B. Benzylaminnitrit) als krystallisirende Körper zu gewinnen; nur verläuft in diesem Falle die Reaction, wenn auch keineswegs glatt, in ihrem zweiten Theile unter tiefer eingreifender Zersetzung.

I. $HCl.NH_2CH_2C_6H_5 + NOOAg = NOOH.NH_2CH_2C_6H_5 + AgCl$
Benzylaminnitrit.

II. $NOOH.NH_2CH_2C_6H_5 = N_2 + H_2O + OH.CH_2C_6H_5$
Benzylalkohol.

[1]) Curtius u. Goebel: Ueber Glycocolläther. Dies. Journ. [2] 37, 159 u. 160.

Digitized by Google

Allgemein anwendbare Methode, um Nitrite von Amidoverbindungen der Fettreihe darzustellen.[1])

Man suspendirt die fein pulverisirten Chlorhydrate der Körper in absolutem Aether und schüttelt dieselben so lange mit der berechneten Menge Silbernitrit, bis kein Chlorsilber mehr abgeschieden wird. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand zunächst mit Aether ausgewaschen und dann mit absolutem kaltem Alkohol erschöpft. Aus dem alkoholischen Filtrate krystallisiren im Vacuum über Schwefelsäure die Nitrite.

Bedingung für das Gelingen der Operation ist Reinheit und Trockenheit der Substanz. Die Abscheidung von Chlorsilber beginnt oft erst nach mehrstündigem Schütteln.

Salpetrigsaurer Glycinäthyläther

$$NOOH . NH_2CH_2CO_2C_2H_5$$

krystallisirt in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform etc. Zersetzt sich im Schmelzröhrchen gegen 40°. Entwickelt, mit überschüssiger Salzsäure übergossen, salpetrige Säure. Dieselbe Substanz entsteht auch durch Einleiten der bekannten rothen Dämpfe in den in Aether gelösten freien Glycocoläther als gelbliches, schwierig krystallinisch erstarrendes Oel.

Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung.

0,2108 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit CuO im Luftstrom verbrannt, 0,2452 Grm. CO_2 und 0,1303 Grm. H_2O; entsprechend 0,06688 Grm. C und 0,01447 Grm. H.

0,1154 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit CuO verbrannt 19,2 Ccm. N bei 7° und 711 Mm.; entsprechend 0,02178 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $NOOH . NH_2CH_2CO_2C_2H_5$:		Gefunden:
$C_4 = 48$	32,00 % C	31,74 % C
$H_{10} = 10$	6,67 „ H	6,87 „ H
$N_2 = 28$	18,66 „ N	18,87 „ N
$O_4 = 64$	42,67 „ O	42,52 „ O
$M = 150$	100,00 %	100,00 %

[1]) Ueber das Verhalten der Chlorhydrate von aromatischen Amidoverbindungen gegen Silbernitrit vergleiche: Curtius „Diazoverbindungen der Fettreihe", Habilitationsschrift, München 1866, S. 8 u. 9.

Digitized by Google

Aethylaminnitrit bleibt über Schwefelsäure syrupös, verändert sich aber durch langes Aufbewahren nur sehr wenig.

Benzylaminnitrit scheidet sich aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallprismen aus, welche sich unverändert aufbewahren lassen und bei 90° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen.[1])

Die salpetrigsauren Salze der Amidoäther zeigen die grösste Neigung, unter Abspaltung von Wasser in Diazoverbindungen überzugehen.

Schon beim Erwärmen auf der Fläche der Hand zerfliesst Glycinäthernitrit unter Bildung von Wasser und Abscheidung von kleinen gelben Oeltröpfchen, welche aus Diazoessigäther bestehen. Lässt man die Krystalle über Schwefelsäure stehen, so verschwinden sie nach einiger Zeit, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen; sie zerfallen in Diazoessigäther und Wasser; beide Componenten werden von der Schwefelsäure absorbirt. Behandelt man die Nitrite mit Wasserdampf, so destillirt die reine Diazoverbindung nahezu quantitativ über.

0,1732 Grm. des auf letzterem Wege gewonnenen Körpers gaben mit CuO verbrannt, bei 16,5° und 720 Mm. 39,1 Ccm. N; entsprechend 0,04801 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $CHN=NCO_2C_2H_5$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	24,57 % N	24,84 % N.

Man hätte vermuthen dürfen, dass sich als intermediäres Produkt aus den Nitriten, z. B. bei freiwilliger Zersetzung der Krystalle über Schwefelsäure, zunächst der Aether einer Diazoessigsäure von der Zusammensetzung

$$CH_2N = NOHCOOC_2H_5$$

durch Abspaltung nur eines Moleküles Wasser bilden würde. Dieses ist aber thatsächlich nicht der Fall. Der Rest der trüb und filzig gewordenen und gänzlich verwittert aussehenden Krystalle besass immer noch die Zusammensetzung von salpetrigsaurem Glycinäther.

---

[1]) E. Bamberger hat bekanntlich später mehrere zum Theil höchst beständige Nitrite von Amidoverbindungen der aromatischen Reihe (NH_2 natürlich in der Seitenkette) dargestellt. Ber. 21, 848 ff.

Digitized by Google

0,1063 Grm. gaben mit CuO verbrannt, bei 3° und 706 Mm. 17,2 Ccm. N; entsprechend 0,01971 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $NOOH.NH_2CH_2CO_2C_2H_5$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	18,66 % N	18,40 % N.

Lösungen von salzsaurem Glycinäther und von salpetrigsaurem Natrium in Wasser verhalten sich beim Vermischen zunächst vollkommen indifferent. Erst nach langem Stehen, oder durch Erwärmen, oder auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels treten die Körper unter Bildung von Diazoverbindungen miteinander in Reaction. Ebenso zeigte eine wässrige Lösung gleicher Aequivalente von salzsaurem Methyl- oder Aethylamin und Natriumnitrit nach Verlauf eines vollen Jahres nicht die geringste Veränderung, während der Zusatz einer Spur von freier Säure augenblicklich Zersetzungserscheinungen zur Folge hatte. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die Nitrite dieser Amidoverbindungen unter Umständen sogar in wässriger Lösung sehr beständig sein können. Andererseits verdient aber in Betracht gezogen zu werden, wie ausserordentlich fest die Chlorhydrate mancher Amidokörper das Halogen gebunden enthalten. Ich habe z. B. salzsauren Glycinäthyläther aus einer Sodalösung partiell unzersetzt umkrystallisiren können.

Darstellung von Diazoessigäther.

50 Grm.[1]) auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure befreites Glycinätherchlorhydrat werden in einem Scheidetrichter von 1 Lit. Inhalt in möglichst wenig Wasser aufgelöst, wobei Abkühlung bis unter 0° eintritt, und zu dieser Flüssigkeit 25 Grm. Natriumnitrit, ebenfalls in concentrirter, wässriger Lösung, zugesetzt. Wenn die Substanzen rein waren, tritt keine Ausscheidung von Diazoessigäther ein; sobald man aber tropfenweise verdünnte Schwefelsäure

[1]) Man arbeite im Anfange mit nicht mehr als 50 Grm., bis man die Operation aus wiederholter, eigener Anschauung kennen gelernt hat. In einem sehr dickwandigen Scheidetrichter von 3 Lit. Inhalt habe ich oft ein Pfund Glycinäther auf einmal mit 90 % Ausbeute diazotirt.

Digitized by Google

hinzufügt, beginnt die Flüssigkeit sich unter allmählicher Temperaturerhöhung gelblich zu trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milchig scheinenden Lösung sammeln sich gelbe Oeltröpfchen an, welche nach längerem Stehen sich als ölige Schicht über der Flüssigkeit ausbreiten. Es ist indessen nicht vortheilhaft, zu warten, bis die Ausscheidung zu diesem Punkte vorwärts geschritten ist, sondern es empfiehlt sich, die milchige Trübung, welche sich zuerst gebildet hat, alsbald[1]) mit Aether auszuschütteln. Die entstandene Diazoverbindung wird dadurch der Flüssigkeit vollkommen entzogen. Der stark gelb gefärbte ätherische Auszug wird nun entfernt und die wässrige Lösung von neuem so oft mit kleinen Mengen Schwefelsäure versetzt und in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt, als noch eine Trübung wahrgenommen werden kann. Ist die Reaction ihrem Ende nahe, so beginnen sich auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure beträchtliche Mengen von salpetriger Säure[2]) zu entwickeln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man durch abwechselnden Zusatz einer weiteren Menge Nitrit (etwa 15 Grm.) und kleiner Mengen Schwefelsäure die Ausbeute an Diazoessigäther nicht unerheblich steigern kann, obwohl der Theorie nach nur ein Molekül Natriumnitrit in Reaction treten kann.

Die ätherischen Auszüge werden im Scheidetrichter vereinigt und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und die wässrige Flüssigkeit nach anhaltendem Schütteln deutlich alkalisch[3]) reagirt und schliesslich noch dreimal mit wenig Wasser gewaschen. Die letzten Spuren von salpetriger Säure und Schwefelsäure werden durch diese Operation entfernt. Da Diazoessigäther in wässriger Soda etwas löslich ist, so darf man zum Ausschütteln nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen verwenden. Die so gereinigte ätherische Lösung wird zunächst im Scheidetrichter mit Chlorcalciumstücken geschüttelt und, wenn die

---

[1]) Ich thue das niemals, aber ich rathe dringend dazu.

[2]) Kriterium: der Aether ist grünlich gelb gefärbt.

[3]) Das beste Kriterium ist, dass die Sodalösung roth gefärbt erscheinen muss, wenn man längere Zeit geschüttelt hat.

Digitized by Google

Hauptmenge des Wassers entfernt ist, noch 24 Stunden mit frischem Chlorcalcium stehen gelassen.

Der Aether wird nun abdestillirt, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer auf 65° gestiegen ist. Bei dieser Operation ist Vorsicht geboten, da der noch unreine Diazoessigäther bei dem Versuche, ihn durch weiteres Erhitzen vollständig von Aether zu befreien, mitunter plötzlich sich zu zersetzen beginnt.

Das so gewonnene Rohprodukt wird mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Auflösung von reinem Barythydrat in Wasser versetzt und einigemal tüchtig durchgeschüttelt. Die gelbliche Emulsion bringt man, ohne längere Zeit vergehen zu lassen, nun in Portionen von 15—20 Grm. in eine mit Kühler verbundene Retorte und treibt so lange einen energischen Strom von Wasserdampf hindurch, als noch gelbe Oeltröpfchen mit übergerissen werden. Wenn der Diazoessigäther zum grössten Theil übergetrieben ist (nach etwa 10 Minuten), beginnt sich der in der Retorte befindliche geringe Rest unter stärkerem Aufschäumen von Stickstoff zu zersetzen.[1]) Durch dreimaliges Ausziehen mit ganz reinem Aether kann man dem übergegangenen Wasser die Diazoverbindung vollkommen entziehen. Dieselbe ist aber immer noch durch Spuren von Glycolsäureäther und durch Alkohol verunreinigt. Es empfiehlt sich daher, die ätherische Lösung zwei Wochen lang über geschmolzenem Chlorcalcium stehen zu lassen[2]) und von Zeit zu Zeit gut umzuschütteln.

Der Aether wird abdestillirt, und der Rückstand auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein in die Flüssigkeit einge-

[1]) Bei sorgfältig geleiteter Operation tritt kaum ein Schäumen ein. Wenn letzteres nicht der Fall ist, kann man auch grössere Mengen auf einmal mit Wasserdampf destilliren. Der blausäureähnliche Geruch, welcher bei diesem Processe auftritt, rührt von einem Spaltungsprodukt $(CN_2H_2)_x$ der durch die Einwirkung von Aetzalkali auf Diazoessigsäure partiell entstehenden Tri-Azoessigsäure her. Vergl. die später folgende Abhandlung über Tri-Azoessigsäure.

[2]) Ist nur nöthig, wenn man analysenreine Substanz gewinnen will. Im übrigen genügen 3—4 Tage. Das Chlorcalcium muss zum Theil in ein feines Pulver zerfallen.

Digitized by Google

senktes Thermometer auf 95° gestiegen ist, worauf man erkalten lässt.

Das so gewonnene Produkt ist für alle damit auszuführenden Reactionen genügend rein. Um zum Zwecke der Analyse die letzten Spuren von Aether zu entfernen, lässt man einige Gramme zwei bis drei Tage offen im Vacuum über Schwefelsäure stehen. Ein Theil der Verbindung verdunstet hierbei zugleich mit den letzten Spuren des Lösungsmittels; der Rückstand ergiebt dann bei der Verbrennung die Zusammensetzung des reinen Diazoessigäthers CHN_2CO_2R.[1] — Erhitzt man den Körper dagegen, um ihn von Aether völlig zu befreien, längere Zeit auf dem Wasserbade, so zerfällt er partiell in Stickstoff und die später zu beschreibenden Aether der Azinbernsteinsäure, eine Reaction, welche sich durch Entwicklung von Gasblasen äusserlich nicht bemerkbar macht, unter Zuhülfenahme eines Gasentbindungsrohres dagegen beobachtet werden kann.

Da die Aether der Diazoessigsäure, namentlich diejenigen, welche ein Alkylradikal der niedrigeren Kohlenwasserstoffe enthalten, schon mit Aetherdämpfen beträchtlich flüchtig sind, muss man das mit gelber Farbe übergehende Lösungsmittel noch ein bis zweimal destilliren, um eine vollständige Ausbeute zu erzielen.

Ueber die Reinheit der gewonnenen Substanz giebt die weiter unten zu erörternde Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege schnellen Aufschluss.

Die Ausbeute an reinem Diazoessigäther aus salzsaurem Glycocoll habe ich wiederholt bis auf 90%, ja 95% der Theorie gesteigert.

Das hier gegebene Verfahren kann zu der Darstellung der verschiedenen Aether der Diazoessigsäure ohne wesentliche Abänderungen angewandt werden. Die Beschreibung bezieht sich in erster Linie auf die Darstellung des Aethyläthers. Die Ausbeute an Diazoessigsäuremethyläther ist nicht ganz so vortheilhaft, weil derselbe in Wasser leichter

[1]) Um absoluten Diazoessigäther darzustellen, destillirt man denselben am besten im Vacuum.

Digitized by Google

löslich ist, man daher die Ausscheidung einer öligen Trübung beim Zusatz von Natriumnitrit, resp. Schwefelsäure nicht so gut beobachten kann und auf Zugabe von zu viel Säure das schon gebildete Produkt wieder partiell zersetzt wird. Der Amyläther dagegen ist in Wasser vollkommen unlöslich, und seine Darstellung würde sicherlich leichter zu bewerkstelligen sein, als die der übrigen Aetherarten, wenn es gelänge, das Chlorhydrat des amidoessigsauren Amyläthers bequem in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Dies hindert aber durchaus nicht an der Darstellung der Diazoverbindung überhaupt, da man den durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von salzsaurem Glycocoll in Amylalkohol gewonnenen Syrup nach Entfernung der überschüssigen Säure über Aetzkalk direct der Einwirkung eines Nitrites unterwerfen kann.

Ueberhaupt kann man aus sehr unreinem Ausgangsmaterial die diazotirten Fettsäureäther noch rein darstellen. Man gewinnt beispielsweise aus einem Gemische von salzsaurem Glycocoläther mit Di- und Triglycolamidsäure, ein Gemisch, wie man es bei der Einwirkung von Ammoniak, resp. kohlensaurem Ammonium auf Chloressigsäure erhält, reinen Diazoessigäther. Ebenso gelingt es, aus dem einen wenig erquicklichen Anblick darbietenden Syrup, welchen man durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Eiweiss und auf Gelatine gewinnt, direct nach dem oben entwickelten Verfahren Diazoverbindungen in grosser Menge darzustellen.[1])

Allgemeine physikalische Eigenschaften der Aether der Diazoessigsäure.

Die Aether der Diazoessigsäure sind Flüssigkeiten, welche erst bei sehr niedriger Temperatur fest werden, von eigenthümlichem, feinem Geruch und rein citronengelber Farbe. Durch Erwärmen bis 100° geht die letztere allmählich in ein tiefes Orange über, während der Körper gleichzeitig beträchtliche Ausdehnung erfährt. Nach dem Erkalten tritt die ursprüngliche gelbe Färbung wieder ein. Das ätherbildende

[1]) Buchner u. Curtius: Ber. 19, 850.

Digitized by Google

Radical ist auf die letztere ohne Einfluss. Violett und Blau erscheinen im Absorptionsspectrum nahezu vollständig ausgelöscht. Die Verbindungen sieden bei stark vermindertem Luftdruck unzersetzt. Durch schnelles Destilliren über freier Flamme geht auch bei gewöhnlichem Luftdruck der grösste Theil der Substanz unverändert über. Der Rest verpufft meistens mit schwacher Detonation unter Bildung eines dichten weissen Nebels. Diazoessigäther ist ausserordentlich flüchtig. Ueber Schwefelsäure verdunstet er im Vacuum sehr schnell. Auf Schreibpapier erzeugt er einen Fettfleck, welcher an der Luft sehr bald wieder spurlos verschwindet. Mit Wasserdämpfen geht er fast unzersetzt über, und zwar nimmt hierbei die Flüchtigkeit mit der Grösse des ätherbildenden Radicals zu, während die Löslichkeit im Wasser gleichzeitig abnimmt. Schon von Aether und Benzoldämpfen werden beträchtliche Mengen mit übergerissen. Mit Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin etc. sind die diazotirten Fettsäureäther in jedem Verhältnisse mischbar.

Zusammensetzung der Aether der Diazoessigsäure.

Diazoessigsäure-Methyläther $CHN=NCO.OCH_3$. Citronengelbe Flüssigkeit von feinem, eigenthümlichen Geruch. welche unter 721 Mm. Druck bei 129° siedet. Spec. Gew. (nach Westphal) 1,139 bei 21°. Wird bei Winterkälte nicht fest. Ist in Wasser etwas löslich. Reagirt neutral.

Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann im Wasserdampf.

1.	2.	3.
p = 0,0584 Grm.	p = 0,0578 Grm.	p = 0,0516 Grm.
V = 93 Ccm.	V = 83,4 Ccm.	V = 88,6 Ccm.
B = 150 Mm.	B = 150,55 Mm. (corr.)	B = 150,45 Mm. (corr.)

	Gefunden:				Berechnet:
	1.	2.	3.	Mittel	
Dichte	3,360	3,695	3,294	3,427	3,463
Molekulargewicht	87,02	106,68	95,08	98,95	100,00

Digitized by Google

1. 0,1923 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 726 Mm. und 18° 48,5 Ccm. N; entsprechend 0,05344 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.[1])

0,2845 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3730 Grm. CO_2 und 0,1078 Grm. H_2O; entsprechend 0,1027 Grm. C und 0,01198 Grm. H.

2. 0,1856 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 719 Mm. u. 20° 48,4 Ccm. N; entsprechend 0,05229 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2637 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3895 Grm. CO_2 u. 0,1142 Grm. H_2O; entsprechend 0,1062 Grm. C u. 0,01269 Grm. H.

	Berechnet für: $C_3H_4N_2O_2$		Gefunden: 1.	2.
C_3	= 36	36,0 % C	35,75 C	36,16 % C
H_4	= 4	4,0 „ H	4,21 H	4,32 „ H
N_2	= 28	28,0 „ N	27,79 N	28,23 „ N
O_2	= 32	32,0 „ O	32,25 O	31,29 „ O
M	= 100	100,00 %	100,00	100,00

Diazoessigsäure-Aethyläther $CHN=NCO.OC_2H_5$. Citronengelbe Flüssigkeit von höchst eigenthümlichem, durchdringendem Geruch. Erstarrt in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure zu einer blättrig krystallinischen Masse. Schmelzpunkt $-22°$; Siedepunkt 140°—141° bei 720 Mm.; 85°—86° bei 88 Mm. Spec. Gew. 1.083 bei 24° (nach Westphal). Brennt nach schwachem Anwärmen angezündet mit etwas leuchtender Flamme ruhig ab. Explodirt nicht durch Stoss oder Schlag, auch nicht mit Knallquecksilber, dagegen äusserst heftig auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure; ebenso durch Erhitzen mit einigen organischen Nitro-Körpern (z. B. Nitroaldehyden). Ist im Wasser wenig löslich; reagirt neutral.

1. 0,2123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 722 Mm. 47,0 Ccm. N; entsprechend 0,05128 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

---

[1]) Behufs der Bestimmung des Stickstoffs in den flüssigen fetten Diazoverbindungen wurde die Substanz in ein gewogenes, mit Kupferoxyd vollständig gefülltes Röhrchen aufgesaugt und dieses in das Verbrennungsrohr geworfen. Man verdrängt die Luft durch einen langsamen Strom trockener Kohlensäure. Die grosse Flüchtigkeit der Körper erfordert diese Massregeln. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden einfach im Luftstrom ausgeführt. Um gewaltsame, plötzliche Zersetzungen zu vermeiden, ist äusserste Vorsicht beim Erhitzen des Rohres dringend geboten.

Digitized by Google

0,2213 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3430 Grm. CO_2 und 0,1082 Grm. H_2O; entsprechend 0,09354 Grm. C und 0,01201 Grm. H.

2. 0,1723 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 715 Mm. und 21° 39,6 Ccm. N; entsprechend 0,04233 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,3106 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4771 Grm. CO_2 und 0,1512 Grm. H_2O; entsprechend 0,1301 Grm. C und 0,01680 Grm. H.

	Berechnet auf $C_4H_6N_2O_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_4	= 48	42,10 % C	42,27 C	41,89 % C
H_6	= 6	5,27 „ H	5,43 H	5,41 „ H
N_2	= 28	24,56 „ N	24,15 N	24,57 „ N
O_2	= 32	28,07 „ O	28,15 O	28,13 „ O
M	= 114	100,00 %	100,00	100,00 %

Diazoessigsäure-Amyläther $CHN{=}NCO.OC_5H_{11}$. Citronengelbe Flüssigkeit von intensiv fruchtätherartigem Geruch. Siedet unter 721 Mm. Druck gegen 160°. Reagirt neutral. Ist in Wasser unlöslich.

0,2183 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 717 Mm. 34,9 Ccm. N; entsprechend 0,03903 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2794 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5481 Grm. CO_2 und 0,1989 Grm. H_2O; entsprechend 0,1495 Grm. C und 0,02210 Grm. H.

	Ber. auf $C_7H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
C_7	= 84	53,86 % C	53.51 % C
H_{12}	= 12	7,69 „ H	7,91 „ H
N_2	= 28	17,95 „ N	17,86 „ N
O_2	= 32	20,50 „ O	20,72 „ O
M	= 156	100,00 %	100,00 %

Diazoessigsaure Salze.[1])

Die Aether der Diazoessigsäure von der allgemeinen Zusammensetzung $CHN_2CO_2.R$ zeigen noch Eigenschaften einer schwachen Säure. Einerseits lösen sie sich in wässrigen Alkalien schwierig unter sehr langsamer Bildung von normalen Salzen der Diazoessigsäure auf, andererseits kann in ihnen das Methylwasserstoffatom durch Alkali- und durch Schwermetalle vertreten werden.

1. Verhalten des Diazoessigäthers gegen sehr verdünntes wässriges Alkali. Während concentrirte

[1]) Curtius: Ber. 18, 1283.

Digitized by Google

wässrige Alkalien namentlich beim Erhitzen (siehe die spätere darauf bezügliche Abhandlung über Tri-Azoessigsäure) Diazoessigäther zu Tri-Azoessigsäure polymerisiren, entstehen durch Einwirkung von verdünnten wässrigen Alkalien die normalen Salze der Diazoessigsäure. — 2 Grm. Kalihydrat, in 40 Ccm. Wasser aufgelöst, vermochten bei Zimmertemperatur in 48 Stunden 2,7 Grm., 30 Ccm. gesättigtes Barytwasser in derselben Zeit 1,2 Grm. Diazoessigsäuremethyläther zu verseifen.

Der Methyläther wurde zu diesen Versuchen angewandt, weil derselbe in Alkalien wie in Ammoniak löslicher ist, als die Aethylverbindung. Die Salze der Diazoessigsäure sind in wässriger Lösung längere Zeit beständig. Beim Eindampfen zersetzen sie sich langsam unter Gasentwicklung. Die Lösung des Baryumsalzes begann schon beim Verdunsten im Vacuum nach einiger Zeit Gasblasen zu werfen und erlitt, während sie zu einer harzartigen Masse eintrocknete, schliesslich vollständige Zersetzung. Diejenige des Kalisalzes schied nach längerer Zeit körnige, dunkelgelbe Krystalle aus. Das Verhalten desselben gegen Säuren zeigte aber, dass auch hier der grösste Theil des Stickstoffs bereits eliminirt worden war, obgleich beim Eindunsten keine Gasentwicklung hatte beobachtet werden können.

Auf keine Weise gelingt es die Diazoessigsäure aus den Lösungen ihrer Salze in Freiheit zu setzen. Sehr verdünnte Mineralsäuren bewirken ebenso wie ganz schwache organische Säuren unter Stickstoffentwicklung sofortige Zerstörung der Diazoverbindung. Leitet man Kohlensäure in die frisch bereitete wässrige Lösung des Kalisalzes, so entweicht auch bei starker Abkühlung der Stickstoff unter heftigem Aufschäumen.

2. Verhalten des Diazoessigäthers gegen Alkalimetalle und Alkalialkoholate.[1]) — Kalium- und Natriumpulver lösen sich in abgekühltem Diazoessigäther unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines braunen Niederschlages auf.

Auf Zusatz von Natrium-, resp. Kaliumalkohoholat zu

[1]) Curtius: Ber. 17, 950.

Digitized by Google

einer ätherischen Lösung von Diazoessigäther gewinnt man ebenfalls ein in Alkohol und Aether wenig lösliches, in trocknem Zustande gelbes, krystallinisches Salz, welches sich unter Ausschluss der Feuchtigkeit unverändert aufbewahren lässt.

Diese Verbindungen sind noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten und auch nicht näher untersucht worden. Dieselben stehen wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Salzen der Tri-Azoessigsäure.

Sie zerfliessen an der Luft sehr bald mit blutrother Farbe. Aus ihrer wässrigen Lösung wird durch Kohlensäure nicht wieder Diazoessigäther abgeschieden. Durch Uebergiessen mit Säuren zersetzen sie sich allmählich unter Gasentwicklung. Durch starkes Erhitzen werden sie unter Bildung reichlicher Mengen von cyanwasserstoffsauren Salzen zerstört.

3. Verhalten des Diazoessigäthers gegen ammoniakalische Flüssigkeiten.[1])

Diazoessigäther wird durch halbjähriges Stehnlassen mit alkoholischem Ammoniak, womit er in allen Verhältnissen mischbar ist, nicht angegriffen. Selbst im zugeschmolzenen Rohr wirkt alkoholisches Ammoniak auf Diazoessigäther bei 100° erst nach stundenlangem Erhitzen und selbst dann nur sehr allmählich ein. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich der Diazoessigäther unverändert wieder aus.

Starkes wässriges Ammoniak wirkt dagegen in der Kälte unter Bildung von Diazoacetamid, Azimidoacetamid (Pseudodiazoacetamid) und Tri-Azoacetamid, in der Hitze unter Bildung von Tri-Azoacetamid und schliesslich unter Bildung der Base $(CN_2H_2)_x$[2]) auf Diazoessigäther ein.

Die Einwirkung geht in der Kälte nur langsam vor sich. 100 Ccm. 25 procent. Ammoniak vermögen bei Zimmertemperatur nahezu 10 Grm. Diazoessigsäuremethyläther aufzulösen. Von 7 Grm. dieser Verbindung, welche mit 60 Ccm.

---

[1]) Curtius: Ber. 18, 1284.

[2]) Vergl. die später folgende Abhandlung über Tri-Azoessigsäure.

Digitized by Google

25 procent. wässrigem Ammoniak in einem Rohre eingeschlossen worden waren, konnten nach Verlauf von 12 kalten Wintertagen noch 2,3 Grm. der Lösung durch Aether unverändert entzogen werden.

4. Verhalten des Diazoessigäthers gegen die Oxyde der Schwermetalle.

Dasselbe hat Herr E. Buchner in München einer eingehenderen Prüfung unterzogen und den sehr interessanten Quecksilber-Diazoessigäther $\begin{matrix} C—N_2COOC_2H_5 \\ C—N_2COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!Hg$ entdeckt, eine aus Aether prächtig krystallisirende Substanz von explosiven Eigenschaften.[1]) Ueber die dahin gehörenden Untersuchungen wird an besonderem Orte noch einmal berichtet werden.

Tröpfelt man Diazoessigäther auf trocknes Silberoxyd bis dasselbe gut durchfeuchtet ist, so verpufft die Masse nach einigen Minuten von selbst sehr lebhaft unter Bildung eines dichten, weissen, stinkenden Nebels.

Jedenfalls kann im Diazoessigäther also das Methinwasserstoffatom durch Schwermetalle vertreten werden.

Diazoacetamid CHN_2CONH_2.

Darstellung. Diazoessigäther (am zweckmässigsten die Methylverbindung) wird mit der 8—10fachen Menge 25 procent. wässrigen Ammoniaks zusammengebracht und in einer starken, gut verschlossenen Flasche so lange bei Kellertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen, bis Aether durch Schütteln mit der Lösung nicht mehr gelb gefärbt wird.

Die Umwandlung in das Amid ist erst nach einigen Monaten vollständig beendet. Die Gefässe zeigen, wenn die angewandten Verbindungen rein waren, beim Oeffnen nur geringen Druck.

Die goldgelbe Flüssigkeit wird von geringen Mengen ausgeschiedener schwer löslicher Substanz (Tri-Azoacetamid)

[1]) Privatmittheilung.

Digitized by Google

abfiltrirt und auf flachen Tellern über Aetzkali und Schwefelsäure, schliesslich unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit bei Zimmertemperatur verdunstet. Sie erstarrt vollständig in prächtigen, gelben Prismen oder Blättern, welche auf einer porösen Platte abgepresst und unter Hinterlassung geringer Mengen einer braunen schmierigen Substanz aus lauwarmem absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich Diazoacetamid in grossen, goldgelben, durchsichtigen Prismen aus.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel CHN_2CONH_2. Die Substanz wurde zur Verbrennung in einem geräumigen Platinschiffchen mit fein vertheiltem Kupferoxyd gemischt.

0,1937 Grm. gaben 0,2007 Grm. CO_2 und 0,0639 Grm. H_2O; entspr. 0,05474 Grm. C und 0,007153 Grm. H.

0,1018 Grm. gaben bei 12° und 723 Mm. 43,9 Ccm. N; entspr. 0,04953 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf CHN_2CONH_2:		Gefunden:
$C_2 = 24$	28,23 % C	28,24 % C
$H_3 = 3$	3,53 „ H	3,69 „ H
$N_3 = 42$	49,41 „ N	48,67 „ N
$O = 16$	18,83 „ O	19,40 „ O
$M = 85$	100,00 %	100,00 %

Ferner wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure der gasförmig entweichende Stickstoff der Diazogruppe bestimmt[1]) und in der Lösung der in Form von Chlorammonium zurückgebliebene Stickstoff als Platinsalmiak ermittelt.

0,08015 Grm. gaben, mit verdünntem HCl zersetzt, bei 13° und 723 Mm. 22,5 Ccm. N; entspr. 0,02527 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,08015 Grm. gaben, mit verdünntem HCl zersetzt, auf Zusatz von $PtCl_4$ nach dem Glühen des gebildeten Platinsalmiaks 0,0850 Grm. Pt; entspr. 0,01210 Grm. N.

Berechnet auf CHN_2CONH_2:	Gefunden:
Diazostickstoff 32,95 % N	31,54 % N
Amidstickstoff 16,47 „ N	15,10 „ N

Diazoacetamid krystallisirt aus Wasser in gelben durchsichtigen Tafeln oder derben Prismen, welche eine Länge

[1]) Ueber die Zersetzung der fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege siehe weiter unten.

Digitized by Google

von mehreren Zollen erreichen; aus Alkohol in goldgelben, blitzenden, wenig von 90° verschiedenen Prismen, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören.[1])

Von beiden Lösungsmitteln wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In concentrirtem wässrigem Ammoniak löst es sich allmählich auf und krystallisirt beim Verdunsten der Flüssigkeit wieder unverändert aus. Diazoacetamid reagirt völlig neutral. Die Krystalle werden bei 112° plötzlich undurchsichtig und schmelzen unter heftiger Gasentwicklung bei 114°. Durch rasches Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie mit schwachem Geräusch.

Zweite Abtheilung.

Umwandlungsprodukte der Diazoessigsäure.

Die Diazoverbindungen der Fettsäuren sind ausserordentlich reactionsfähige Körper. Sie zeigen einerseits grosse Neigung, ihren Gehalt an Stickstoff abzuspalten und die dadurch an einem Kohlenstoffatom freiwerdenden beiden Affinitäten durch andere Radicale zu besetzen, andererseits aber besitzen sie auch die Fähigkeit, sich durch Umlagerung der Gruppe $\begin{array}{l}|\\ \mathrm{C}\!\!<\!\!\begin{array}{l}\mathrm{N}\\ \|\\ \mathrm{N}\end{array}\\ |\end{array}$ in die Gruppe $-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{N}=\mathrm{N}-$ zu polymerisiren (Bildung von Tri-Azoverbindungen). Die Abspaltung von Stickstoff geht aber auf zweierlei Art vor sich, indem entweder eines oder mehrere Moleküle Diazoverbindung sich an der Reaction betheiligen. Die beiden Stickstoffatome des zweiwerthigen Radicals $\left(\mathrm{C}\!\!<\!\!\begin{array}{l}\mathrm{N}\\ \|\\ \mathrm{N}\end{array}\right)''$, welches diese Körper enthalten, verhalten sich nämlich je nach den Umständen sehr verschieden. Einmal besitzen sie ausserordentliche Neigung, gemeinschaftlich mit einander auszutreten, dann aber zeigen sie auch wieder unverkennbares Bestreben, sich von einander zu entfernen, indem aus mehreren Molekülen eines Diazokörpers nur ein

[1]) Nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Prof. Dr. Groth in München.

Digitized by Google

Theil des Stickstoffs gasförmig abgespalten wird. Die erstere Art des Austritts von Stickstoff wird im Allgemeinen immer dann veranlasst, wenn fremde Körper — Wasser, Halogene, Säuren, Aldehyde u. s. w. — auf die Diazoverbindung einwirken. Die zweite Art der Stickstoffabspaltung dagegen bewirken die einzelnen Moleküle der Diazoverbindung unter sich selbst, ohne gleichzeitig stattfindenden Eingriff fremder Körper. Ganz scharf sind diese beiden Reactionen aber nur in sehr seltenen Fällen von einander geschieden, z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigäther; gewöhnlich begleitet die zweite die erstere, wenn auch in sehr geringerem Masse, tritt aber reichlicher auf, wenn die Diazoverbindung von dem Körper, welchen man mit ihr zusammenbringt, nur schwierig angegriffen wird.

Nachstehende Gleichungen mögen diese sehr verschiedenen Vorgänge veranschaulichen.

I. $CHN_2CO_2 . R + H_2O = \underset{\text{Glycolsäureäther}}{CH_2(OH)CO_2 . R} + N_2.$

II. $4\,CHN_2CO_2 . R = \underset{\text{Azinbernsteinsäureäther}}{C_8H_4N_2O_8 . R_2} + 3\,N_2.$

I. $\begin{matrix} CN_2CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix} + H_2O = \underset{\text{Aepfelsäureäther.}}{\begin{matrix} CH(OH)CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix}} + N_2.$

II. $2 \begin{matrix} CN_2CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix} = \underset{\text{Azinbernsteinsäureäther.}}{C_8H_4N_2O_8 . R_2} + N_2.$

Diazobernsteinsäureäther.

Die durch die Gleichungen II ausgedrückten Zersetzungserscheinungen der Diazoverbindungen, welche auf einer partiellen Eliminirung von Stickstoff beruhen, führen zu Derivaten des Hydrazins und werden unter den letzteren besprochen werden. Zunächst sollen hier diejenigen Umwandlungen von Diazoverbindungen ins Auge gefasst werden, welche eine vollständige Ausscheidung des Stickstoffs zur Folge haben. Dieselben werfen helles Licht auf die Constitution der Diazofettsäureäther.

Es giebt nur wenig Körper, welche mit Diazoessigäther nicht durch anhaltendes Erhitzen unter Stickstoffentwicklung

Digitized by Google

in Reaction treten. Am heftigsten wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoffe auf fette Diazoverbindungen ein, am langsamsten Kohlenwasserstoffe, aber selbst diese werden schliesslich vollständig verändert. Schwefelsäure auf Diazoessigäther getropft, bewirkt eine heftige Detonation. Die übrigen Mineralsäuren greifen wie die Halogene die Verbindungen ebenfalls schon in der Kälte auf das heftigste an, völlige Entbindung des Stickstoffs unter starker Erwärmung veranlassend. Wasser, Alkohol und organische Säuren wirken erst in der Hitze, dann aber ebenfalls sehr intensiv ein.

Wenn Diazoessigsäure Stickstoff entwickelt, werden zwei Affinitäten am Methylkohlenstoff frei. Diese werden auf irgend eine Weise durch Reste der die Stickstoffabgabe bewirkenden Verbindung ersetzt, und zwar tritt vor allem das Bestreben hervor, eine dieser Affinitäten durch ein Wasserstoffatom zu befriedigen. Verbindungen, welche ein Hydroxyl oder Carboxyl enthalten, wirken deshalb besonders lebhaft auf Diazoessigäther ein. Das Wasserstoffatom befriedigt die eine der frei gewordenen Affinitäten, das Uebrigbleibende drängt sich als einwerthiges Radical an die Stelle der zweiten, noch freien Affinität. Wasser erzeugt so aus Diazoessigsäure Glycolsäure, Alkohol Aethylglycolsäure, Essigsäure Acetylglycolsäure, Hippursäure Hippurylglycolsäure, Phenol Phenylglycolsäure u. s. w. Aber auch schwieriger zu beschaffende Wasserstoffatome werden herbeigeholt, z. B. aus dem Amid des Anilins, aus der Aldehydgruppe der Aldehyde. Letztere geben mit Diazoessigäther Ketonsäuren, Benzaldehyd beispielsweise Benzoylessigsäure, indem eine der frei gewordenen Affinitäten der Essigsäure durch das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe, das andere durch Benzoyl ersetzt wird. Halogenwasserstoffsäuren werden natürlich ganz analog zur Befriedigung dieser Affinitäten verwandt. Sie erzeugen aus Diazofettsäuren die einfach halogenisirten Säuren, die Halogene selbst ersetzen in der Diazoverbindung zwei Atome Stickstoff durch zwei Atome Chlor, Brom u. s. w. So giebt Salzsäure Monochloressigsäure, Jod Dijodessigsäure u. s. w.; sogar Cyan tritt substituirend ein. Wirkt der Halogen-

Digitized by Google

wasserstoff in wässriger Lösung auf die Diazoverbindung, so wird meistens nur ein Theil in die einfach gechlorte Verbindung umgewandelt, indem durch den Einfluss des Wassers gleichzeitig Glycolsäure entsteht. Je stärker die Halogenwasserstoffsäure ist, um so weniger Glycolsäure wird gebildet. So wandelt concentrirte wässrige Salzsäure Diazoessigäther nahezu vollständig in Chloressigäther um, Fluorwasserstoff verhält sich dagegen wie eine sehr schwache Säure, indem er nur im wasserfreien Zustande substituirend einwirkt, in concentrirtester wässriger Lösung dagegen nur Glycolsäure, resp. Diglycolsäure erzeugt.

Körper, welche kein leicht disponibles Wasserstoffatom haben, wirken deshalb auch nur schwierig auf Diazoverbindungen ein, z. B. Ketone und Kohlenwasserstoffe, aber auch diese Verbindungen werden, wenn auch erst nach hartem Kampfe, mit dem zweiwerthigen Essigsäurerest $(CHCOOH)''$ in Verbindung gebracht.

Die Zahl der Substitutionsprodukte von Fettsäuren und ihren Derivaten, welche man durch Einwirkung organischer und anorganischer Substanzen der verschiedensten Körperklassen auf die Diazoverbindungen erhalten kann, ist ausserordentlich gross. Auf andern Wegen schwierig zu erhaltende Verbindungen — ich erinnere nur an die unsymmetrische Dijodbernsteinsäure — werden mittelst dieser Reaction leicht zugänglich, neue können, da stets zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms sich an der Reaction betheiligen, in überraschender Reichhaltigkeit dargestellt werden.

Nachstehende Gleichungen mögen das hier Gesagte in übersichtlicher Weise veranschaulichen. Dieselben beziehen sich auf einige wenige wichtige Repräsentanten von Körperklassen, welche in Bezug auf ihre Einwirkung auf Diazoessigäther genauer studirt worden sind.

Diazoessigsäure

$$N_2CHCOOH + HO.H = \underset{\text{Glycolsäure}}{(OH)CH_2COOH} + N_2$$

$$2\,N_2CHCOOH + {}_2HO.H = O\begin{matrix}\diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH\end{matrix} + 2N_2$$

Diglycolsäure

Digitized by Google

Diazoessigsäure

$N_2CHCOOH + C_2H_5O.H = C_2H_5O.CH_2COOH + N_2$
Aethylglycolsäure

$N_2CHCOOH + CH_3COO.H = CH_3COO.CH_2COOH + N_2$
Acetylglycolsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5NHCH_2COO.H = C_6H_5NHCH_2COO.CH_2COOH + N_2$
Hippursäure — Hippurylglycolsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_6H_2(NO_2)_3O.CH_2COOH$ [1] $+ N_2$
Pikrinsäure — Trinitrophenylglycolsäure

$N_2CHCOOH + Cl.H = Cl.CH_2COOH + N_2$
Chloressigsäure

$N_2CHCOOH + Cl.Cl = ClCHClCOOH + N_2$
Dichloressigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5NH.H = C_6H_5NH.CH_2COOH + N_2$
Anilidoessigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_5CO.H = C_6H_5CO.CH_2COOH + N_2$
Benzoylessigsäure

$N_2CHCOOH + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2COOH + N_2$
(Pseudo) Phenylessigsäure

etc. etc.

Bestimmung des Stickstoffs in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege.

Viele der angedeuteten Reactionen verlaufen derart quantitativ, dass man den Stickstoffgehalt der fetten Diazoverbindungen durch Zersetzung mittelst einer dieser Substanzen leicht und annähernd genau bestimmen kann.

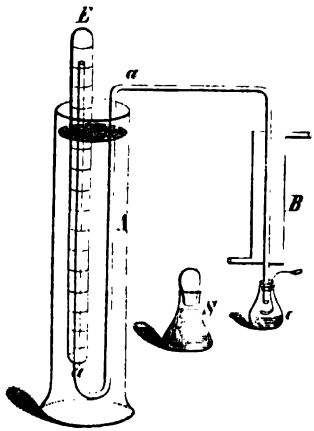
Die in Aether, Benzol oder ähnlichen Mitteln löslichen Verbindungen lassen sich durch eine Auflösung von Jod in einem indifferenten Medium von bekanntem Gehalt titriren, indem, sobald kein Stickstoff mehr gegen Jod ausgetauscht wird, die citronengelbe Färbung scharf in Roth umschlägt. Am meisten empfiehlt sich jedoch, den Stickstoffgehalt der Diazoverbindung durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure volumetrisch zu bestimmen und zwar am besten in der Weise, dass man das durch den abgeschiedenen Stickstoff verdrängte Gasvolumen direct misst. Die Zersetzung in

[1]) Von E. Buchner kürzlich dargestellt. Privatmittheilung.

Digitized by Google

einem Gefäss vorzunehmen, in welchem man vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt hat, empfiehlt sich, trotz der grösseren Genauigkeit der Methode an sich, der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Diazofettsäureäther halber wenig.

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Cylinder *A* ist ein U-förmig gebogenes, dünnes Capillarrohr *a* in der Weise eingesenkt, dass es das Niveau der Flüssigkeit ein Stück überragt. Ueber den einen Schenkel wird ein Eudiometerrohr *E* gestülpt, während der andere mit einem kleinen, vertikal stehenden Kühler *B* verbunden ist, an dessen unteres Ende ein sehr kleines Kölbchen *c* mit einem Gummipfropfen, durch welchen ein löffelförmig gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann. Dieses Kölbchen wird etwa zur Hälfte mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (ca. 0,2 Grm.) in dem kleinen Fläschchen *S* mit Glaskugelverschluss auf das löffelförmige Ende des Platindrahtes gebracht und das Kölbchen hierauf durch den Gummistopfen mit dem Kühler luftdicht verbunden. Sobald das Luftvolumen in dem Eudiometerrohr keine Veränderung mehr erleidet, was man in sehr empfindlicher Weise durch den Stillstand eines in der Capillarröhre befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, liest man das Anfangsvolum und die Temperatur ab, schleudert das Eimerchen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahtes in die Flüssigkeit hinein und erhitzt die letztere allmählich zum Sieden. Sobald die Zersetzung beendet ist, was nach wenigen Minuten der Fall zu sein pflegt, lässt man vollständig erkalten, schiebt das Eudiometer so weit in die Höhe, bis das Niveau der Flüssigkeit in demselben mit demjenigen des grossen Cylinders übereinstimmt und liest nun das vergrösserte



Digitized by Google

Volum unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen ab, unter welchen das Anfangsvolumen gestanden hat. Die Differenz der beiden Volumina entspricht dem ausgetriebenen Volum des Stickgases, woraus der Stickstoffgehalt der Substanz in der gewöhnlichen Weise berechnet wird.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, welche neben der Diazogruppe noch Amid enthält, z. B. des Diazoacetamids, so wendet man als Zersetzungsmittel verdünnte Salzsäure an und kann dann das entstandene Ammoniak im Rückstande durch Platinchlorid ebenfalls ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig neben einander bestimmen.

An Stelle von Salzsäure oder Schwefelsäure sind andere Mittel, Wasser, Eisessig, Anilin, Xylol u. s. w. ebenfalls verwendbar, vorausgesetzt, dass man einen sehr grossen Ueberschuss dieser Verbindung zusetzt. Nur in diesem Falle, wenn sich die Menge der Diazoverbindung zu derjenigen des sie zersetzenden Körpers geradezu wie $1 : \infty$ verhält, wird der Stickstoff auch durch Verbindungen, welche in äquivalenten Mengen nur sehr schwierig mit Diazoessigäther in Reaction treten, wie z. B. durch Xylol, vollständig abgespalten.

Die nachstehende Tabelle lässt deutlich erkennen, dass für diese Art von Stickstoffbestimmungen unter der genannten Bedingung die Natur des die Diazoverbindung zersetzenden Körpers gleichgiltig ist. Man ersieht ferner aus ihr, dass man auf diesem Wege niemals zu dem vollen Werth des Stickstoffgehalts gelangt, wie ihn die Verbrennung ergiebt. Die Differenz zwischen dem wahren Stickstoffgehalt der Verbindungen und dem gefundenen beträgt selten weniger als $^1/_2\,\%$, aber auch nicht mehr als $1^1/_2\,\%$, so dass diese Methode trotz ihrer absoluten Ungenauigkeit der grossen Einfachheit und Schnelligkeit halber, mit welcher sie ausgeführt werden kann, besonders für die Prüfung der Reinheit von flüchtigen Diazoverbindungen doch von bedeutendem Werthe ist, da sie sehr gleichmässige Resultate liefert. Ergiebt eine nach der beschriebenen Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gegen $1\,\%$ weniger Stickstoff, als die

Digitized by Google

Berechnung verlangt, so darf man von der Reinheit der untersuchten Substanz überzeugt sein. Das Deficit findet einerseits in der Ungenauigkeit der Methode mit ihren mannigfachen Fehlerquellen, andererseits aber nicht zum Mindesten in dem Umstande genügende Erklärung, dass alle Zersetzungserscheinungen der Diazoverbindungen durch fremde Substanzen stets in geringem Maasse von einer schon früher erwähnten, secundären Reaction begleitet werden, durch welche unter nur partieller Abgabe von Stickstoff eine Substanz, die „Azinbernsteinsäure" gebildet wird, welche selbst noch Stickstoff in einer Form enthält, in welcher dieser durch Kochen mit Säuren oder Wasser nicht mehr als Gas ausgeschieden werden kann.

Qualitative Untersuchung des Gases.

In einem sehr kleinen Entbindungsfläschchen wurden 8 Grm. reinen Diazoessigsäureäthyläthers durch Zutropfen von verdünnter reiner Schwefelsäure ($1\,SO_4H_2 : 20\,aq.$) allmählich unter Abkühlung des Gefässes zersetzt, das Gas, nachdem mehr als 1 Liter entwickelt worden war, in Röhren über Quecksilber aufgefangen und auf Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und namentlich auf Oxydationsstufen des Stickstoffs in der üblichen Weise geprüft. Die sämmtlich negativ ausfallenden Resultate ergaben die Anwesenheit von reinem Stickstoff.

In gleicher Weise wurde das bei der Umwandlung von Diazoessigäther in Azinbernsteinsäureäther (siehe später) durch Erhitzen auf 110° noch der Gleichung

$$4\,CHN_2CO_2 . R = C_8H_4N_2O_8 . R_4 + 3\,N_2$$

entweichende Gas untersucht und ebenfalls als reiner Stickstoff erkannt.

Quantitative Versuche.

Diazoessigsäuremethyläther. $CHN_2CO_2 . CH_3$.

1. 0,1442 Grm. gaben bei 24° u. 716 Mm. 36,2 Ccm. N; entspr. 0,03819 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,1273 Grm. gaben bei 21° u. 715 Mm. 32,8 Ccm. N; entspr. 0,03505 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Digitized by Google

3. 0,1367 Grm. gaben bei 12° u. 722 Mm. 33,2 Ccm. N; entspr. 0,03621 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

4. 0,1178 Grm. gaben bei 17° u. 722 Mm. 28,9 Ccm. N; entspr. 0,03184 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

5. 0,1138 Grm. gaben bei 20° u. 722 Mm. 28,3 Ccm. N; entspr. 0,03072 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

6. 0,1272 Grm. gaben bei 20° u. 723 Mm. 32,2 Ccm. N; entspr. 0,03501 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

7. 0,1552 Grm. gaben bei 20° u. 723 Mm. 39,3 Ccm. N; entspr. 0,04273 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

8. 0,2026 Grm. gaben bei 20° u. 719 Mm. 51,6 Ccm. N; entspr. 0,05575 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

9. 0,2375 Grm. gaben bei 12,5° u. 726 Mm. 56,2 Ccm. N; entspr. 0,06324 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Diazoessigsäureäthyläther. $CHN_2CO_2.C_2H_5$.

1. 0,1904 Grm. gaben bei 21° u. 722 Mm. 39,7 Ccm. N; entspr. 0,04287 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,2152 Grm. gaben bei 24° u. 719 Mm. 46,7 Ccm. N; entspr. 0,04946 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

3. 0,1819 Grm. gaben bei 20° u. 719 Mm. 37,3 Ccm. N; entspr. 0,04030 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

4. 0,1669 Grm. gaben bei 18° u. 718 Mm. 35,6 Ccm. N; entspr. 0,03879 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

5. 0,2005 Grm. gaben bei 15° u. 710 Mm. 41,0 Ccm. N; entspr. 0,04878 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

6. 0,1775 Grm. gaben bei 16° u. 717 Mm. 35,8 Ccm. N; entspr. 0,03988 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

7. 0,2178 Grm. gaben bei 13° u. 727 Mm. 44,0 Ccm. N; entspr. 0,04973 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Diazoessigsäureamyläther. $CHN_2CO_2.C_5H_{11}$.

1. 0,1787 Grm. gaben bei 19° u. 722 Mm. 27,5 Ccm. N; entspr. 0,0300 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,1911 Grm. gaben bei 20° u. 723 Mm. 30,7 Ccm. N; entspr. 0,03337 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Diazoacetamid. $CHN_2CO.NH_2$.

1. 0,0815 Grm. gaben bei 13° u. 723 Mm. 22,5 Ccm. N; entspr. 0,02527 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Digitized by Google

Zusammenstellung der Analysen.

Zersetzungsmittel	$CHN_2CO_2.CH_3$		$CHN_2CO_2.C_2H_5$		$CHN_2CO_2.C_5H_{11}$		$CHN_2CO.NH_2$	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
SO_4H_2 sehr verdünnt	8. 27,49 N 9. 26,63 N	28,00 N	3. 22,13 N 3. 22,98 N 4. 23,24 N 5. 22,88 N	24,57 N	2. 17,47 N	17,95 N	—	—
SO_4H_2 + 100 aq.	7. 27,50 N	28,00 N	6. 22,47 N 7. 22,83 N	24,57 N	—	—	—	—
SO_4H_2 + 5 aq.	1. 26,50 N	28,00 N	–	—	—	—	—	—
HCl concentr.	3. 26,50 N	28,00 N	—	—	—	—	1. 31,54 N	32,55 N
Eisessig	2. 27,53 N	28,00 N	1. 22,51 N	24,57 N	1. 16,81 N	17,95 N	—	—
abs. Alkohol	4. 27,06 N	28,00 N	—	—	—	—	—	—
Xylol	5. 27,00 N	28,00 N	—	—	—	—	—	—
Anilin	6. 27,47 N	28,00 N	—	—	—	—	—	—

Bestimmung des Stickstoffs durch Titriren mittelst Jod.

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2.R + J_2 = CHJ_2CO_2.R + N_2.$$

Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Aether gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoessigäther in Aether aus einer Bürette zufliessen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Roth umschlägt. Man erwärmt gegen das Ende der Reaction die zu titrirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbenumschlag lässt sich scharf erkennen. Die übrig bleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewicht vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

1. 2,0230 Grm. Diazoessigsäureäthyläther verbrauchten 4,4618 Grm. J; entspr. einer Menge von 0,3991 Grm. N.

Digitized by Google

2. 2,4885 Grm. Diazoessigsäureäthyläther verbrauchten 5,3475 Grm, J; entspr. einer Menge von 0,5919 Grm. N.

Ber. auf $CHN_2CO_2C_2H_5$:	Gefunden:
24,57 % N	1. 24,41 % N
—	2. 24,28 „ N

Um den Gehalt von Diazostickstoff im Diazoacetamid zu ermitteln, wurde eine abgewogene Menge der Verbindung in einem Bechergläschen von bekanntem Gewicht in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zur dauernden Rothfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade wurde der geringe Ueberschuss an Jod durch anhaltendes gelindes Erwärmen entfernt, und der homogene, schön krystallisirende Rückstand gewogen.

0.2312 Grm. Diazoacetamid gaben nach dem Ersatz des Stickstoffs durch Jod 0,8272 Grm. Substanz (Dijodacetamid); entspr. einem Verbrauch von 0,6750 Grm. Jod oder einer Abgabe von 0,7471 Grm. N.

Diazostickstoff, ber. auf CHN_2CONH_2:	Gefunden:
32,95 % N	32,31 % N.

Dieses Verfahren, den Stickstoffgehalt einer fetten Diazoverbindung durch Titriren mit Jod zu ermitteln, lässt sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Im Falle der Verunreinigung, z. B. durch Glycolsäureäther, tritt der Farbenumschlag von Gelb in Roth viel eher ein, als aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist.

Diazoessigäther und Wasser.[1])

Reines Wasser greift bei Zimmertemperatur Diazoessigäther nicht an. Beim Kochen damit wird Stickstoff langsam abgespalten, der grösste Theil verflüchtigt sich unzersetzt mit den Dämpfen. Durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser am Rückflusskühler wird die Verbindung quantitativ nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2R + H_2O = CH_2OHCO_2.R + N_2$$

in Glycolsäureäther übergeführt, welcher rasch zu Glycolsäure verseift wird.

[1]) Curtius: Ber. 16, 2230.

Digitized by Google

Die klare, farblose Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Barytwasser behandelt und nach dem Entfernen von überschüssigem Baryum durch Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeengt. Ueber Schwefelsäure scheidet sich wasserfreier glycolsaurer Baryt in kleinen, harten, glänzenden Kryställchen aus. Dieselben wurden über Schwefelsäure und hierauf bei 120° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung $\begin{matrix} CH_2OHCO_2 \\ CH_2OHCO_2 \end{matrix}\!\!>\!Ba$.

1. 1,0032 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,8080 Grm. $BaSO_4$: entsprechend 0,4750 Grm. Ba.

2. 0,2959 Grm., bei 120° getrocknet, gaben mit CuO verbrannt (0,1370 Grm. CO_2 als Gas und 0,04536 Grm. CO_2 an Ba gebunden) 0,18236 Grm. CO_2 und 0,0591 Grm. H_2O; entsprechend 0,04973 Grm. C und 0,006569 Grm. H.

Ber. auf $C_4H_6O_6Ba$:		Gefunden:
$C_4 = 48$	16,72 % C	16,81 % C
$H_6 = 5$	2,09 „ H	2,22 „ H
$O_6 = 96$	33,46 „ O	33,61 „ O
$Ba = 137$	47,73 „ Ba	47,36 „ Ba
$M = 287$	100,00 %	100,00 %

Diazoessigäther und Alkohol.[1])

Diazoessigäther und Alkohol wirken in der Wärme nach der Gleichung

$$CHN_2CO_2.R + C_2H_5OH = CH_2(OC_2H_5)CO_2.R + N_2$$

sehr heftig unter Bildung von Aethylglycolsäureäther auf einander ein. Die Reaction verläuft also in normaler Weise, ganz analog der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigsäure, während für die Reihe der aromatischen Verbindungen sich als Regel aufgestellt findet, dass bei der Zersetzung durch Alkohol z. B. nicht der Aether eines Phenols, sondern der entsprechende Kohlenwasserstoff neben Aldehyd gebildet wird. Dass indessen auch bei aromatischen Diazoverbindungen die Zersetzung mittelst Alkohol sehr

[1]) Curtius: Ber. 16, 2230.

Digitized by Google

häufig, vermuthlich sogar immer, wenigstens partiell in dem Sinne wie bei fetten Diazoverbindungen vor sich geht, ist in neuester Zeit mehrfach beobachtet worden.[1]) Trägt man trockenes Diazobenzolsulfat in siedenden absoluten Alkohol ein, so erhält man, wie ich gefunden habe, ein Produkt, von welchem $^2/_3$ aus Benzol, $^1/_3$ aus Phenetol besteht. Andererseits habe ich bemerkt, dass ungereinigter Diazoessigäther durch Kochen mit Alkohol deutlich Aldehydgeruch entwickelt, woraus man schliessen darf, dass die Reaction also auch in diesem Falle, wenn auch nur in geringem Maasse, im Sinne der Gleichung

$$CHN_2CO_2 . R + C_2H_5OH = CH_3CO_2 . R + CH_3COH + N_2$$

verläuft. Ich habe diesen Versuch später nicht wieder mit reinem Material wiederholt.

Roher Diazoessigsäureäthyläther wurde mit viel absolutem Alkohol am Rückflusskühler langsam erwärmt, worauf eine stürmische Gasentwicklung eintrat, welche nur durch sofortiges Kühlen mit Wasser temperirt werden konnte. Hierauf wurde die Flüssigkeit in dem Wasserbade solange gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwich, und dann der Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols ging fast die ganze Menge unter 712 Mm. Barometerdruck bei 154°—155° über, während etwas Azinbernsteinsäureäther zurückblieb, durch welchen das Rohprodukt von Anfang an verunreinigt war. Die erhaltene Flüssigkeit ist Aethylglycolsäureäthyläther $CH_2(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, desssen Siedepunkt nach Schreiner[1]) i. D. unter 760 Mm. Druck bei 158,4° liegt.

0,2425 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4835 Grm. CO_2 und 0,2016 Grm. H_2O; entsprechend 0,1318 Grm. C und 0,0224 Grm. H.

Ber. auf $C_6H_{12}O_3$:			Gefunden:
C_6 = 72	54,54 %	C	54,37 % C
H_{12} = 12	9,09 „	H	9,24 „ H
O_3 = 48	36,39 „	O	36,39 „ O
M = 132	100,00 %		100,00 %

[1]) Z. B. Haller: Ber. 17, 1887; A. W. Hofmann: das. 1917, wo sich auch vereinzelte ältere Beobachtungen citirt finden u. a.

[2]) Schreiner: Ann. Chem. 197, 21.

Digitized by Google

Diazoessigäther und organische Säuren.[1])

Analog der Einwirkung von Wasser und Alkohol vereinigen sich organische Säuren mit dem Essigsäurerest der Diazoessigsäure unter Entbindung von Stickstoff zu acidilirten Glycolsäuren, indem der Hydroxylwasserstoff der Glycolsäure durch das beliebig complicirte Radical der in Anwendung gebrachten Säure ersetzt wird.[2])

Die Einwirkung von organischen Säuren auf Diazoessigäther vollzieht sich erst in der Wärme, dann aber mit explosionsartiger Heftigkeit. Es empfiehlt sich daher, die Körper bei Gegenwart von etwas Toluol so lange zu kochen, bis kein Stickstoff mehr entbunden wird. Das Produkt wird in Aether gelöst, mit kohlensaurem Natron sorgfältig neutralisirt, mit Wasser gewaschen und je nach der Natur der erhaltenen Substanz entweder durch Destillation, oder durch Verdunsten der Lösung und Krystallisirenlassen gereinigt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt bis zu 80 % der Theorie.

Diazoessigäther und Essigsäure. — Eisessig greift in der Kälte Diazoessigäther nicht an. Durch Erhitzen vereinigen sich die Körper äusserst heftig zu Acetylglycolsäureäther.

$$CHN_2CO_2.C_2H_5 + CH_3COOH = CH_2(OCH_3CO)CO_2.C_2H_5 + N_2.$$

Die Verbindung destillirte unter 760 Mm. Druck zwischen 175° und 177° über, während der Siedepunkt unter 760 Mm. Druck bei 179° angegeben ist.[3]) Acetylglycolsäureäthyläther löst sich sehr leicht in verdünnter Kalilauge auf und reagirt nicht auf Lackmuspapier.

0,2213 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3982 Grm. CO_2 und 0,1397 Grm. H_2O; entsprechend 0,1086 Grm. C und 0,01551 Grm. H.

---

[1]) Curtius: Ber. 17, 955.

[2]) An und für sich sind hier zwei verschiedene Arten von Substitution denkbar. Vergl. darüber: Curtius, „Diazoverbindungen der Fettreihe“ München 1886 S. 58 u. 59.

[3]) Heintz: Ann. Chem. 138, 325; Gal: das. 142, 370.

Digitized by Google

Ber. auf $C_6H_{10}O_4$:			Gefunden:
C_6 = 72	49,30 %	C	49,07 % C
H_{10} = 10	6,85 „	H	7,01 „ H
O_4 = 64	43,85 „	O	43,92 „ O
M = 146	100,00 %		100,00 %

Diazoessigäther und Benzoësäure. — 1 Mol. geschmolzene Benzoësäure und 1 Mol. Diazoessigsäureäthyläther wurden mit einander erhitzt, bis Stickstoffentwicklung begann, worauf die flüssige Masse in kurzer Zeit in überaus heftiges Sieden gerieth. Die Reaction wurde schliesslich durch Erwärmen zu Ende geführt und das mit Soda gereinigte Produkt der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging unter 708 Mm. Druck bei 277°—279° nahezu vollständig über. Der Körper ist Benzoylglycolsäureäthyläther, welcher nach Andrejew[1]) corrigirt zwischen 286,4° und 288,4° siedet. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2C_2H_5+C_6H_5COOH=CH_2(OC_6H_5CO)CO_2C_2H_5+N_2.$$

0,3218 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,7486 Grm. CO_2 und 0,1698 Grm. H_2O; entsprechend 0,2089 Grm. C und 0,01887 Grm. H.

Ber. auf $C_{11}H_{12}O_4$:			Gefunden:
C_{11} = 132	63,46 %		63,37 % C
H_{12} = 12	5,77 „		5,86 „ H
O_4 = 64	30,77 „		30,77 „ O
M = 208	100,00 %		100,00 %

Diazoessigäther und Hippursäure. — Gelegentlich früherer Studien über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycinsilber[2]) habe ich eine Säure beschrieben, welche in ähnlicher Beziehung zum Glycocoll steht wie die Hippursäure, die Hippurylamidoessigsäure

$$C_6H_5CONHCH_2CO.NHCH_2COOH.$$

Wie man aus Benzoylglycocoll durch die Einwirkung von salpetriger Säure oder durch Chlor in alkalischer Lösung Benzoylglycolsäure erhält, musste jene Säure mit denselben Agentien behandelt Hippurylglycolsäure geben, das heisst

[1]) Andrejew: Ann. Chem. **133**, 284.
[2]) Curtius: Dies. Journ. [2] **26**, 175.

Digitized by Google

Glycolsäure, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch den Hippursäurerest $C_6H_5CONHCH_2CO$ substituirt ist. Die Versuche scheiterten damals, weil die complicirt zusammengesetzte Verbindung vollständig zersetzt wurde. Den Aether der erwarteten Säure erhält man nun leicht durch Einwirkung von Hippursäure auf Diazoessigäther nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2C_2H_5 + C_6H_5CONHCH_2COOH = CH_2(OC_6H_5CONHCH_2CO)CO_2C_2H_5 + N_2.$$

Gleiche Moleküle Diazoessigäther und Hippursäure wirken sehr lebhaft durch Erhitzen auf einander ein. Das restirende rothe Oel, durch Soda von überschüssiger Säure befreit, erstarrt über Schwefelsäure in concentrisch gruppirten Krystallbüscheln, welche auf dem Thonteller abgepresst und aus Aether mehrmals umkrystallisirt werden. Der Körper destillirt nicht unzersetzt. Ein Theil des Destillates erstarrte zu einem neutral reagirenden, in farblosen Blättern krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 172°; derselbe wurde nicht näher untersucht.

Hippurylglycolsäureäthyläther

$$C_6H_5CONHCH_2CO.OCH_2CO_2C_2H_5$$

krystallisirt aus Weingeist in farblosen, zolllangen, stark lichtbrechenden, vorn zugeschärften Prismen, aus Benzol in kleinen Täfelchen, aus Aether in zarten Nadelbüscheln. Er schmilzt bei 72° unzersetzt. In Benzol, Alkohol und Chloroform ist er sehr leicht löslich, in kaltem Aether dagegen schwer. In kaltem Wasser ist er unlöslich, von heissem wird er nur wenig aufgenommen. Durch Kochen damit wird er nicht verändert; die Lösung reagirte nach wie vor neutral. Beim Erwärmen riecht er geraniumartig. Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung vollkommen.

0,3008 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 10° und 719 Mm. 14,2 Ccm. N; entspr. 0,01608 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

0,2436 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5236 Grm. CO_2 und 0,1251 Grm. H_2O; entspr. 0,1428 Grm. C und 0,0139 Grm. H.

Ber. auf $C_{13}H_{15}NO_5$:			Gefunden:	
C_{13} = 156	58,87 %	C	58,61 %	C
H_{15} = 15	5,66 „	H	5,70 „	H
N = 14	5,28 „	N	5,35 „	N
O_5 = 80	30,19 „	O	30,34 „	O
M = 265	100,00 %		100,00 %	

Digitized by Google

Diazoessigäther und Halogenwasserstoffsäuren.

Diazoessigäther bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte unter starker Erwärmung und explosionsartiger Abgabe des Stickstoffs die einfach halogenisirten Fettsäureäther, indem das Wasserstoffatom des Halogenwasserstoffs die eine, das Halogenatom die andere freiwerdende Affinität des Essigsäurerestes sättigt.

Diazoessigsäureäther und Chlorwasserstoff.[1]) Diazoessigäther und concentrirte Salzsäure verpuffen lebhaft. Es entsteht fast ausschliesslich Chloressigäther, daneben wenig Glycolsäureäther. Je verdünnter die Säure ist, um so mehr Glycolsäureäther bildet sich.

Diazoessigäther geht quantitativ in Chloressigäther über, wenn man die in 3—4 Vol. absolutem Aether gelöste Diazoverbindung mit Salzsäuregas behandelt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Man schüttelt mit einigen Tropfen Sodalösung, trocknet und rectificirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging nahezu die ganze Flüssigkeitsmenge bei 143° über.

0,2175 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,3108 Grm. CO_2 und 0,1149 Grm. H_2O; entspr. 0,08479 Grm. C und 0,01276 Grm. H.

0,2163 Grm. gaben nach Carius 0,2511 Grm. AgCl: entspr. 0,06212 Grm. Cl.

Ber. auf $C_4H_7ClO_2$:		Gefunden:
C_4 = 48	39,18 % C	38,96 % C
H_7 = 7	5,71 „ H	5,87 „ H
Cl = 35,5	28,99 „ Cl	28,71 „ Cl
O_2 = 32	26,12 „ O	26,46 „ O
M = 122,5	100,00 %	100,00 %

Der mit 2 Vol. concentrirtestem wässrigem Ammoniak überschichtete Aether erstarrte nach $1^1/_2$ Tagen zu prachtvollen weissen Krystallprismen, welche, aus Wasser umkrystallisirt, bei 120° schmolzen. Chloracetamid schmilzt nach Menschutkin und Jermolajew[2]) bei 119,5°.

[1]) Curtius: Ber. 16, 2230.

[2]) Menschutkin u. Jermolojew: Z. Chem. 1871, S. 5.

Digitized by Google

0.3108 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 24° und 716 Mm. 43,7 Ccm. N; entspr. 0,04610 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $CH_2ClCONH_2$:		Gefunden:
N = 14	14,97 % N	14,84 % N.

Diazoessigäther und Bromwasserstoff. Man sättigt Diazoessigsäureäthyläther, welcher in 3—4 Vol. Chloroform gelöst ist, bis zur Entfärbung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure. Der zwischen 140° und 144° bei der Rectification übergehende Monobromessigäther wurde mit 2 Vol. concentrirtestem wässrigem Ammoniak 48 Stunden stehen gelassen, worauf die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt war. Dieselben wurden vorsichtig aus Weingeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt 167°—168° (Nach Kessel[1]) schmilzt Bromacetamid bei 165°.)

0,2476 Grm. gaben bei 18° u. 726 Mm. 23,3 Ccm. N; entspr. 0,02568 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $CH_2BrCONH_2$:		Gefunden:
N = 14	10,14 % N	10,37 % N.

Diazoessigäther und Fluorwasserstoff.[2]) — Die Untersuchungen über die Bildung von Fluoressigsäureäther, welchen man durch trockenes Fluorwasserstoffgas aus Diazoessigäther nach Analogie des Vorhergehenden zweifellos erhalten kann, sind noch nicht abgeschlossen. Man erhält sehr verschiedene Resultate, je nachdem man wässrige oder gasförmige Flusssäure anwendet, und mittelst wässriger concentrirter Flusssäure erhält man wieder sehr verschiedene Verbindungen, je nachdem man die Diazoverbindung in die Flusssäure einträgt oder umgekehrt.

Diazoessigäther und wässriger Fluorwasserstoff. Während ziemlich verdünnte Salzsäure und Diazoessigäther neben Glycolsäureäther noch eine beträchtliche Menge Chloressigsäure liefert, kann man auch mittelst der stärksten wässrigen Flusssäure keine Spur eines fluorhaltigen Essigäthers erzeugen. Fluorwasserstoff verhält sich also der Essigsäure gegenüber wie eine sehr schwache Säure.

---

[1]) Kessel: Ber. 11, 2115.

[2]) Curtius: das. 17, 955.

Digitized by Google

1. Tropft man wässrige concentrirte Fluorwasserstoffsäure in eine Auflösung von Diazoessigsäureäthyläther in wenig Aether, so entfärbt sich unter explosionsartigem Entweichen des Stickstoffs und unter starker Erwärmung die Flüssigkeit vollkommen. Setzt man zu dieser Lösung unter Kühlung weiter Diazoessigäther, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit im Stande ist, noch eine Menge Diazoverbindung vollständig zu zersetzen. 5 Grm. Diazoessigäther wurden genau bis zur Entfärbung mit Flusssäure neutralisirt, worauf noch ungefähr 10 Grm. Diazoessigäther unter Zersetzung und Entfärbung hinzugefügt werden konnten, ehe ein Gleichgewichtszustand eintrat. Das Einwirkungsprodukt wurde hierauf der Destillation unterworfen. Schon bei sehr niedriger Temperatur entwichen Ströme fluorhaltigen Gases; zwischen 150° und 160° (rectificirt 155°—156°) destillirte eine sehr geringe Menge eines stickstoff- und fluorfreien Aethers, worauf das Quecksilber rasch bis 240° stieg, bei welcher Temperatur bis gegen 250° die ganze Flüssigkeitsmenge überging.

Dieser Körper, welcher bei 710 Mm. zwischen 243° und 245° unzersetzt siedet, hat die Zusammensetzung des Diglycolsäureäthyläthers $O\begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Er ist farblos, chlor-, fluor- und stickstofffrei, beträchtlich schwerer als Wasser, von welchem er in der Kälte kaum aufgenommen wird, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen etwas gewürzhaften Geruch und wird durch Alkalien leicht verseift.

1. 0,2286 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4231 Grm. CO_2 u. 0,1542 Grm. H_2O; entspr. 0,1151 Grm. C u. 01713 Grm. H.

2. 0,2444 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,4500 Grm. CO_2 u. 0,1571 Grm. H_2O; entspr. 0,1228 Grm. C u. 0,01716 Grm. H.

3. 0,2308 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1484 Grm. H_2O; entspr. 0,01649 Grm. H.

Ber. auf $C_8H_{12}O_5$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
$C_8 = 96$	50,49 % C	50,48 % C	50,61 % C	—
$H_{12} = 12$	7,34 „ H	7,57 „ H	7,14 „ H	7,17 % H
$O_5 = 60$	42,17 „ O	41,95 „ O	42,25 „ O	—
$M = 168$	100,00 %	100,00 %	100,00 %	—

Digitized by Google

Diglycolsäureäthyläther siedet nach Heintz[1]) bei 240° unter einiger Zersetzung. Der von mir erhaltene Aether gab weder vor noch nach dem Destilliren mit alkoholischem Ammoniak eine Rothfärbung, welche Eigenschaft nach Heintz für den Diglycolsäureäther charakterisch sein soll.

2. Tropft man dagegen Diazoessigäther in verdünnte wässrige Flusssäure ein, so erscheint die Einwirkung viel schneller, als in dem eben beschriebenen, umgekehrten Falle beendet. Das Produkt liefert mit Aether extrahirt bei der Destillation keine Spur des bei 243°—245° siedenden Oeles, sondern lediglich den bei 154°—156° siedenden Aether, welcher durch Eintragen der Säure in die Diazoverbindung nur in Spuren entsteht. Dieser Körper ist nach der Analyse Glycolsäureäthyläther, welcher i. D. unter 760 Mm. Druck bei 160° siedet.[2]) Er enthielt noch Spuren von Chlor, welche aus der verunreinigten Flusssäure herstammen.

0,3107 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5222 Grm. CO_2 und 0,2092 Grm. H_2O; entspr. 0,1424 Grm. C und 0,02325 Grm. H.

Ber. auf $C_4H_8O_3$:		Gefunden:
C_4 = 48	46,15 % C	45,82 % C
H_8 = 8	7,70 „ H	7,48 „ H
O_3 = 48	46,15 „ O	46,70 „ O
M = 104	100,00 %	100,00 %

Diazoessigäther und gasförmiger Fluorwasserstoff. Als das in einer mit aufrechtgestelltem langem Kühler von Platin durch Erhitzen von Kaliumbifluorat bereitete trockene Gas in Diazoessigäther, welcher mit wenig Aether verdünnt war, eingeleitet wurde, entfärbte sich die Lösung nach einiger Zeit unter heftigem Aufschäumen von Stickstoff vollkommen. Der Fluorwasserstoff wurde fast vollständig absorbirt. Die Flüssigkeit enthielt jetzt weder den bei 154°—156°, noch den zwischen 243° und 245° siedenden Aether, sondern ging vollständig zwischen 100° und 120° als stechend riechender, leicht beweglicher Körper über, welcher reichlich Fluor enthielt. Obwohl ich diese interessante Verbindung nicht näher habe untersuchen können,

[1]) Heintz: Ann. Chem. 144, 92 u. 147. 200.

[2]) Schreiner: Ann. Chem. 197, 5.

Digitized by Google

glaube ich mit Sicherheit behaupten zu dürfen, dass dieselbe der gesuchte Fluoressigäther ist. Bei einem Versuch, denselben zu verseifen, ging leider die ganze Menge verloren.

Die Reaction zwischen Fluorwasserstoff und Diazoessigäther verläuft also, je nachdem das Gas in trockenem Zustande auf die Verbindung einwirkt, oder viel oder wenig Wasser dabei zugegen ist, sehr verschieden.

I. $2CHN_2CO_2C_2H_5 + H_2O + FlH = O(CH_2CO_2C_2H_5)_2 + 2N_2 + FlH.$
Diglycolsäureäther

II. $CHN_2CO_2C_2H_5 + H_2O + FlH = CH_2(OH)CO_2C_2H_5 + N_2 + FlH.$
Glycolsäureäther

III. $CHN_2CO_2C_2H_5 + FlH = CH_2FlCO_2C_2H_5 + N_2.$
Fluoressigäther

Diazoessigäther und Halogene.

Die Halogene Chlor, Brom und Jod vereinigen sich äusserst lebhaft unter Stickstoffaustritt mit Diazoessigäther, indem an Stelle von 2 Atomen Stickstoff 2 Atome des Halogens treten. Die Reactionen verlaufen sehr glatt. Genauer untersucht wurde die Einwirkung von Jod. Schon oben wurde ausgeführt, dass man den Stickstoffgehalt des Diazoessigäthers durch Jod titrimetrisch ermitteln kann.

$$CHN_2CO_2R + J_2 = CHJ_2CO_2R + N_2.$$
Diazoessigäther — Dijodessigäther

Diazoessigäther, Diazoacetamid und Jod.[1]) Durch Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Diazoessigäther erhält man Dijodessigsäureäthyläther

$$CHJ_2CO_2C_2H_5.$$

Das Produkt wird mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und in ätherischer Lösung über Baryumoxyd getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine hellgelbe, sehr schwere Flüssigkeit zurück, welche sich beim Destilliren unter Ausstossen von dichten Joddämpfen zersetzt. Dijodessigsäureäthyläther[2]) ist mit Wasserdämpfen

[1]) Curtius: Ber. 18, 1285.

[2]) Von Perkin u. Duppa: Ann. Chem. 117, 311, zuerst aus Dibromessigäther und Jodkalium dargestellt.

Digitized by Google

unzersetzt flüchtig, reagirt neutral und färbt sich an der Luft rasch roth. Ueberschichtet man das Oel mit 2 Vol. concentrirtem wässrigem Ammoniak, so erstarrt dasselbe bereits nach 24 Stunden zu einer harten, krystallinischen Masse. Krystallisirt man diese aus kochendem Wasser unter Zugabe von etwas Thierkohle um, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei sehr langsamer Abkühlung das Dijodacetamid in glänzenden Prismen ausscheidet, welche eine Länge von einem Centimeter erreichen. Dieselben sind weiss mit einem Stich ins Grüne, verändern aber beim Aufbewahren am Licht ihre Farbe nicht weiter.

0,0686 Grm. gaben 0,1034 Grm. AgJ; entspr. 0,05588 Grm. J.

0,3474 Grm. gaben mit chromsaurem Blei und Silber verbrannt bei 10° u. 721 Mm. 13,9 Ccm. N; entspr. 0,01578 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_2H_3NOJ_2$:		Gefunden:
$J_2 = 254$	81,66 % J	84,45 % J
N = 14	4,50 „ N	4,54 „ N

Durch rasches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man Dijodacetamid als grünlich gefärbtes, sandiges Pulver. Aus einer Jodtinktur scheidet sich der Körper in längeren Nadeln aus. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als scharfbegrenzte schmale Leisten, welche senkrecht zu ihrer Länge spaltbar sind, aber an den schmalen Enden auch häufig schiefwinklige natürliche Begrenzungslinien zeigen. Zwischen gekreuzten Nicols erweisen sie sich als lebhaft anisotrop und zwar sind sie optisch einaxig. Die meisten Stücke löschen parallel, resp. senkrecht zu der Länge der Kanten aus. Hie und da finden sich aber auch Auslöschungschiefen, welche meistens sehr gering sind. Die Krystalle gehören also wahrscheinlich, wie das Diazoacetamid, dem monosymmetrischen System an.

Dijodacetamid wird, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 170° gelb, zwischen 185° und 190° sublimirt ein Theil, wie es scheint, unzersetzt mit gelber Farbe. Bei 198° wird der Körper unter Dunkelfärbung weich und schmilzt zwischen 201° und 202°[1]) unter völliger Zersetzung, dichte Joddämpfe

[1]) Dijodacetamid zeigt diesen Schmelzpunkt nur scharf, wenn man dasselbe rasch bis auf die angegebene Temperatur erhitzt.

Digitized by Google

ausstossend. Dijodacetamid zeichnet sich neben seiner Schwerlöslichkeit durch grosse Beständigkeit aus. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht wahrnehmbar angegriffen. Von heisser concentrirter Kalilauge wird es nur schwierig unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften; ein Platinsalz, welches durch Eindunsten einer Lösung von Dijodacetamid in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid erhalten wurde, schied beim Umkrystallisiren wieder unverändertes Dijodacetamid aus.

Durch anhaltendes Kochen von Dijodacetamid mit Wasser werden geringe Mengen eines in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Körpers erhalten, welcher bei 160° gelb wird und bei 168° unter Rothfärbung schmilzt. Derselbe ist in Alkalien schwer löslich und entwickelt mit concentrirter Kalilauge erst in der Wärme Ammoniak, zeigt also ebenfalls das Verhalten eines Amids. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzte sich der nicht näher untersuchte Körper unter Ausstossen von Joddämpfen.

Aus der Mutterlauge des beim Behandeln von Dijodessigäther mit wässrigem Ammoniak erhaltenen Dijodacetamids krystallisirt beim Eindampfen in grossen Tafeln ein Körper, welcher sich wie das Ammonsalz einer Säure verhält und augenscheinlich dijodessigsaures Ammonium ist. Er ist in Wasser leicht löslich und entwickelt schon mit kalter Kalilauge übergossen Ammoniak. Bei 135° färben sich die Krystalle gelb und schmelzen, ohne Joddämpfe auszustossen, unter Rothfärbung bei 146°—147°.

Dijodacetamid kann auch direct durch Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid dargestellt werden. Ein Ueberschuss von Jod wirkt auf die Amidogruppe in keiner Weise ein. Die Verbindung krystallisirt aus der Lösung sofort rein aus.

0,2402 Grm. gaben nach Carius 0,3616 Grm. AgJ; entspr. 0,1951 Grm. J.

0,2143 Grm. gaben mit Bleichromat, CuO und Silber verbrannt 9,2 Ccm. N bei 15° u. 710 Mm.; entspr. 0,01006 Grm. bei 0° u. 760 Mm.

Digitized by Google

Ber. auf $C_2H_3NOJ_2$:		Gefunden:
$J_2 = 254$	81,66 % J	81,34 % J
N = 14	4,50 „ N	4,69 „ N

Das Präparat wurde mit dem aus Diazoessigäther erhaltenen sorfältigst verglichen und erwies sich damit in jeder Beziehung identisch. Zum Umkrystallisiren des sonst überaus schwer löslichen Dijodacetamids kann man zweckmässig eine verdünnte Jodtinctur verwenden. Den Krystallen anhaftendes Jod wird durch gelindes Erwärmen leicht beseitigt.

Diazoessigäther und Anilin.

Beide Körper wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Anilidoessigäther (Phenylglycinäther) aufeinander ein:

$$CHN_2CO_2R + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.CH_2CO_2R + N_2.$$

Gleiche Moleküle von Diazoessigsäureäthyläther und Anilin wurden in kleinen Mengen zusammen erhitzt bis Gasentwicklung eintrat, worauf die Reaction ohne weiteres Erwärmen unter stürmischem Aufschäumen von Stickstoff zu Ende ging. Das überdestillirte Produkt erstarrte in der Vorlage zu einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wurde durch Abpressen von einem nebenhei entstehenden, intensiv süsslich riechenden Oele befreit und mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei sich die Verbindung in farblosen Blättern ausschied, welche aus Aether umkrystallisirt wurden.

0,2711 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,6645 Grm. CO_2 und 0,1823 Grm. H_2O; entspr. 0,1812 Grm. C u. 0,02025 Grm. H.

0,3108 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 10° und 719 Mm. 21,8 Ccm. H; entspr. 0,02468 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_5NHCH_2CO_2.C_2H_5$:		Gefunden:
$C_{10} = 120$	67,04 % C	66,83 % C
$H_{13} = 13$	7,27 „ H	7,47 „ H
N = 14	7,82 „ N	7,94 „ N
$O_2 = 32$	17,87 „ O	17,76 „ O
M = 179	100,00 %	100,00 %

Anilidoessigsäureäthyläther krystallisirt aus Aether in farblosen, grossen, pentagonal begrenzten Tafeln, welche

Digitized by Google

bei 58°—59° schmelzen. Der neutral reagirende Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Er destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt und kann aus mässig concentrirter heisser Kalilauge, ohne Veränderung zu erleiden, umkrystallisirt werden.

Derselbe Körper, durch Erwärmen von Chloressigäther mit Anilin dargestellt, schmilzt nach Meyer[1]) zwischen 57° und 59°.

15 Grm. Anilin und 5 Grm. Diazoessigsäuremethyläther wurden im geschlossenen Rohr während dreier Sommermonate bei Kellertemperatur liegen gelassen. Nach dem Oeffnen des Rohrs, an dessen Wandungen sich vereinzelte Krystalle ausgeschieden hatten, entwich Stickstoff in Strömen. Die Flüssigkeit enthielt keine unveränderte Diazoverbindung mehr. Das Produkt wurde auf dem Wasserbade von überschüssigem Anilin befreit und erstarrte hierauf nach einigen Tagen über Schwefelsäure vollständig zu fächerförmig gruppirten Krystallnadeln. Dieselben wurden auf einer porösen Platte abgepresst und ergaben aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt über 5 Grm. farblose Substanz.

0,3781 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 12° und 721 Mm. 28,0 Ccm. N; entspr. 0,03151 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_5CONHCH_2CO_2.CH_3$:		Gefunden:
N = 14	8,48 % N	8,33 %

Anilidoessigsäuremethyläther krystallisirt aus Aether in langen, schmalen, rechtwinklig begrenzten Platten, aus Weingeist in kleinen Plättchen oder Nädelchen, welche bei 48° schmelzen. Der Schmelzpunkt der aus Chloressigsäuremethyläther und Anilin dargestellten Verbindung[1]) wird ebenfalls bei 48° angegeben.

Diazoessigäther und Säureamide.

Gemäss der Leichtigkeit, mit welcher Anilin und Diazoessigsäure Anilidoessigsäure bilden, hätte man erwarten dürfen, dass Benzamid oder Acetamid sich glatt mit Diazoessigäther

[1]) Meyer: Ber. 8, 1157.

Digitized by Google

unter Stickstoffaustritt zu Aethern des Benzoyl-, resp. Acetylglycocolls vereinigen würden.

$$CHN_2CO_2R + C_6H_5CONH_2 = \underset{\text{Hippursäureäther.}}{C_6H_5CONH.CH_2CO_2R} + N_2.$$

Dies scheint aber nicht der Fall zu sein; ich habe weder Hippursäure- noch Acetursäureäther erhalten können.

Gleiche Moleküle von Benzamid und Diazoessigsäureäthyläther wirkten scheinbar bei 150° lebhaft auf einander ein. Die krystallinisch erstarrte Schmelze wurde mit Aether ausgezogen, wobei sehr viel unangegriffenes Benzamid zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Filtrates hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zunächst noch etwas Benzamid, dann aber eine beträchtliche Menge von einer in grossen, spiessigen Prismen krystallisirenden Verbindung ausschied, welche bei 95°—96° schmilzt und ihren Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren nicht weiter verändert. Hippursäureäthyläther schmilzt aber bei 60,5°.[1]) Die erhaltene neutral reagirende Verbindung wurde nicht näher untersucht. In späterer Zeit habe ich durch Zersetzung von Diazoessigäther in der Hitze bei Gegenwart sehr verschiedener Substanzen häufig eine kleine Menge von nadelförmigen Krystallen erhalten, welche zwischen 96° und 98° schmelzen und sehr wahrscheinlich der Klasse der Azinverbindungen angehören. Ich vermuthe, dass auch der bei obiger Reaction erhaltene Körper der Zersetzung der Diazoverbindung für sich, ohne Betheiligung des Benzamids, seine Entstehung verdankt.

Phenylhydrazin und Diazoessigäther wirkten durch monatelanges Liegen bei Sommertemperatur nicht auf einander ein. Bei 100° findet indessen schon lebhafte Stickstoffentwicklung statt, daneben entweicht etwas Ammoniak. Der Rückstand erstarrt zu einer farblosen, krystallisirenden Masse, welche noch nicht näher untersucht wurde. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung liegt zwischen 134° und 136°.

Säurechloride und Diazoessigäther. Benzoylchlorid oder Acetylchlorid scheinen nur sehr schwierig auf Diazoessigäther einzuwirken. — Phosphorpentachlorid ruft in einer Lösung von Diazoessigäther in Chloroform lebhafte Stickstoffentwicklung hervor. Die resultirenden Körper wurden ebenfalls noch nicht nicht näher studirt.

Diazoesigäther und Aldehyde.[2]) Diese Reaction führt zu den β-Ketonsäureäthern. Ich habe dieselbe ebenso

[1]) Conrad: Dies. Journ. [2] 15, 247.
[2]) Vergl. Buchner u. Curtius: Ber. 18, 2371 ff.

Digitized by Google

wie die Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe[1]), aus welcher höchst merkwürdige Isomere von bekannten Benzolderivaten resultiren, in Gemeinschaft mit Hrn. E. Buchner untersucht. Auf Grund der schönen Entdeckung von E. Buchner[2]), dass Diazoessigäther mit allen Aethern ungesättigter Säuren sich zu directen Additionsprodukten verbindet, ist die Untersuchung der Einwirkungsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Diazofettsäuren aufs neue in den Vordergrund gerückt worden, da beide Reactionen wohl unzweifelhaft dadurch zu Stande kommen, dass einzelne doppelte Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen aufgehoben werden. Wir werden über unsere Arbeiten später in einer besonderen Abhandlung referiren.

Oxydation der Diazoverbindungen.

Die beschriebenen fetten Diazoverbindungen werden in neutraler oder alkalischer Lösung von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen und dadurch rasch vollkommen zerstört. Aus einer wässrigen Lösung von neutralem Silbernitrat wird durch Schütteln mit einem Tropfen Diazoessigäther sofort das Metall niedergeschlagen. Ebenso reduziren Diazoacetamid und Diazosuccinaminsäureäther Silber, Quecksilber und Kupfer aus neutralen wässrigen Salzlösungen schon in der Kälte. Fehling's Lösung wird bei Zimmertemperatur nicht von Diazoessigäther angegriffen; nach schwachem Erwärmen wird jedoch Kupferoxydul unter explosionsartiger Gasentwicklung ausgeschieden. Diazoacetamid reduzirt dagegen Fehling's Lösung auch beim Kochen nicht. Diazoessigäther wird von Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung sofort lebhaft oxydirt. Es beginnt sehr bald Gasentwicklung unter völliger Zerstörung der Substanz. Trocknes Silberoxyd oxydirt, wie oben bereits erwähnt wurde, Diazoessigäther unter lebhafter Verpuffung.

Die näheren Vorgänge bei diesen Oxydationserscheinungen, deren Klarlegung durch die Empfindlichkeit der Diazokörper, namentlich gegen saure Flüssigkeiten, sehr erschwert wird, wurde nicht weiter verfolgt; sie bietet auch weniger Interesse dar, als der für die Feststellung der Constitution dieser Verbindungen entscheidende Process, welcher unter dem Einfluss reduzirender Mittel vor sich geht.

---

[1]) Vergl. Buchner u. Curtius: Ber. 18, 2377 ff.
[2]) Das. 21, 2637 ff.

Digitized by Google

Reduction der Diazoverbindungen.[1])

Die Diazoverbindungen der Fettreihe werden durch Reduction mittelst Zinkstaub und Eisessig in Hydrazinverbindungen[2]) übergeführt; diese gehen unter dem Einfluss des Reductionsmittels weiter in Ammoniak und die Amidosäure über, aus welcher die Diazoverbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure hervorgegangen ist.

Reduction der Diazoessigsäure. — Diazoessigäther wird in 3—4 Volumen Aether aufgelöst, Eisessig im Ueberschuss zugefügt und solange Zinkstaub eingetragen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Der Aether geräth hierbei in heftiges Sieden. Die Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und mit Schwefelwasserstoff von Zink befreit, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdunstet und mit wenig Wasser wieder aufgenommen. Versetzt man die Lösung hierauf mit Platinchlorid, so fällt sofort nahezu die berechnete Menge des entstandenen Ammoniaks als Platinsalmiak aus.

0,2781 Grm. bei 110° getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1224 Grm. Pt.

Ber. auf $PtCl_6(NH_4)_2$:		Gefunden:
Pt = 196,7	44,14 % Pt.	44,01 % Pt.

Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Es hinterbleibt ein gut krystallisirter Rückstand, welcher aus salzsaurem Glycin $CH_2NH_2COOH.HCl$ besteht. Glänzende Tafeln vom Schmelzp. 180°. Derselbe wird mit absolutem Alkohol überschichtet und Salzsäuregas eingeleitet, bis die Krystalle vollständig in Lösung gegangen sind. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von salzsaurem Glycinäther; die Nadeln schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 144°.

0,2187 Grm. gaben 0,2238 Grm. AgCl; entspr. 0,05537 Grm. Cl

Ber. auf $CH_2NH_2CO_2C_2H_5HCl$:		Gefunden:
Cl = 35,5	25,45 % Cl	25,31 % Cl

Die Reduction der Diazoessigsäure verläuft demnach entsprechend der Gleichung:

$$CHN_2CO_2H + 3H_2 = NH_3 + CH_2NH_2COOH.$$

München, im Februar 1886; revidirt und ergänzt Erlangen, im October 1888.

---

[1]) Curtius: Ber. 17, 957.

[2]) Das weitere darüber findet sich in der später folgenden Abhandlung über das Hydrazin.

Digitized by Google

Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron und Ammoniak;

von

C. Barfoed.

(Unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt von Dr. Andreas Petersen.)

I.

Der Natronniederschlag der Quecksilberoxydulsalze.[1])

Mehrere Umstände deuten darauf hin, dass der Niederschlag, welcher bei der Behandlung der Quecksilberoxydulverbindungen mit Kali entsteht, freies Quecksilber in fein vertheiltem Zustande enthält. Man sieht gewöhnlich den frischen Niederschlag für Quecksilberoxydul an, und nimmt an, dass die Anwesenheit des freien Quecksilbers dadurch bedingt ist, dass ein Theil des Quecksilberoxyduls sich in ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilberoxyd umgesetzt hat, und dass die ganze Art und Weise, nach welcher gearbeitet wird, auf das Verhältniss, worin diese Bestandtheile im fertigen Präparate vorhanden sind, influirt. Doch hat schon Guibourt im Jahre 1816 der Anschauung Ausdruck gegeben, dass das Quecksilberoxydul nicht auf die angeführte Weise dargestellt werden kann (*ne peut être obtenu isolé*), und dass der Niederschlag nur ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd ist. Hierbei stützt er sich auf folgende Thatsachen; der Niederschlag, welchen er aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Kali dargestellt hatte, bildete erstens durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure sowohl Queck-

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der königlichen dänischen Gesellschaft der Wissenschaften am 23. November 1883. Gedruckt in: Oversigt over det kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger, Kjöbenhavn 1883, S. 111. Der deutschen Uebersetzung sind einige spätere Zusätze vom Verfasser angeknüpft, die jedoch immer als solche bezeichnet sind.

Digitized by Google

silberchlorür als Quecksilberchlorid, und zweitens zeigte er nach dem Auswaschen und Trocknen unter der Lupe kleine Quecksilberkugeln. Gay-Lussac, der über die Versuche Guibourt's berichtete[1]) und dieselben bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln wiederholte, kam zu demselben Resultat und bemerkt, dass man nicht aus dem Umstande, dass der Niederschlag durch Behandeln mit Salzsäure Quecksilberchlorür bildet, schliessen dürfe, er enthalte Quecksilberoxydul; denn das fein vertheilte Quecksilber wirkt leicht auf das Chlorid unter Bildung von Quecksilberchlorür ein. Diese Anschauungsweise Guibourt's fand nicht allgemeine Zustimmung — ihr wird zwar ohne Vorbehalt von Thénard in seinem *Traité de chimie* T. II, 1824 beigetreten, sie wird aber gar nicht von Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, Bd. 3, 1834 erwähnt — und obgleich sie im Jahre 1845 eine neue Stütze erhielt, indem Lefort beobachtete, dass ein Goldblech durch alle solche Niederschläge, welche sonst für Quecksilberoxydul angesehen wurden, weiss wurde[2]), so ist sie auch später nicht berücksichtigt worden. Es ist auch nicht zu leugnen, dass alle jene Versuche viel zu wünschen übrig liessen, und dass man zuviel aus ihnen geschlossen hat. Man vermisst z. B. Auskunft darüber, wie lange das Auswaschen und Trocknen der Niederschläge gedauert hat und überhaupt darüber, wie alt sie bei der Untersuchung waren, was doch in diesen und ähnlichen Fällen nicht unwesentlich ist, da ein älterer Niederschlag etwas anderes, als ein frischer sein kann, wie ja auch eine vielleicht erst später eingetretene Aenderung nicht genügt, die Existenzfähigkeit des freien Quecksilberoxyduls ganz zu leugnen. Ferner hat man auch zu viel aus den Versuchsresultaten geschlossen; denn daraus, dass der Niederschlag freies Quecksilber und Quecksilberoxyd enthält, folgt nicht, dass er allein daraus besteht, woran übrigens auch das spec. Gew. desselben (nach Karsten 8,95, nach Herapath 10,69; siehe auch w. u.) Zweifel hervorrufen muss. Andererseits sind aber auch die

[1]) Ann. Chim. 1, 422.

[2]) Journ. de pharmacie et de chimie, 1845, S. 6 et 16.

Digitized by Google

Beweise, welche man aus dem chemischen Verhalten des Niederschlags in Bezug auf seinen Gehalt an Quecksilberoxydul hat ziehen wollen, sehr schwach (s. unten).

Da nach dem Vorangehenden die Beschaffenheit der Niederschläge der Quecksilberoxydulsalze mit Alkalien für ungenügend bekannt angesehen werden muss, so habe ich eine Untersuchung derselben angestellt, deren Resultate hier mitgetheilt werden. In dieser Abhandlung wird allein der Natronniederschlag besprochen, mit dem wohl die durch die anderen nicht flüchtigen Alkalien hervorgebrachten Niederschläge übereinstimmen. Den Ammoniakniederschlag, der bekanntlich eine ganz verschiedene Beschaffenheit hat, werde ich in einer zweiten Abhandlung einer Besprechung unterziehen.

I. Die erste sich aufdrängende Frage ist die folgende: Ist der Natronniederschlag in ganz frischem Zustande ein Gemisch, oder bestimmter, enthält er freies Quecksilber? Die Antwort ist eine entschieden bejahende, denn der Niederschlag vermag gleich bei seiner Bildung Gold zu amalgamiren. Bei den diesbezüglichen Versuchen habe ich ein Blech von reinem Golde verwendet, auf welches ich zuerst das betreffende Quecksilbersalz und dann, bei gewöhnlicher Temperatur und gegen Licht geschützt, Natronhydrat gebracht habe. Bei jedem Versuche wurde die alkalische Mischung weggespült, und das Goldblech zum weiteren Gebrauche in einer Gasflamme ausgeglüht und mit einem Achatpistill auf den Stellen wieder glatt gemacht, wo es vom Quecksilber angegriffen und deshalb etwas matt war, wobei übrigens zu bemerken ist, dass solches mattes Gold, welches auch durch Eintrocknen einiger Tropfen Goldchlorid auf dem Goldbleche und nachfolgendem Ausglühen hervorgebracht werden kann, bedeutend schneller als das blank polirte amalgamirt wird. Es wurden angewandt: salpetersaures, schwefelsaures und essigsaures Quecksilberoxydul, ferner Quecksilberchlorür — ersteres als mittelstarke Lösung (1 : 20) die anderen in frisch gefälltem und ausgewaschenem Zustande. Bei allen trat die Amalgamirung schnell ein, etwa im Laufe einer halben Minute; dass aber die verschiedenen Salze sich in dieser

Digitized by Google

Hinsicht etwas verschieden verhalten, kann nicht auffallen, wenn man die verschiedene Form ihrer Niederschläge beachtet. Das Sulfat z. B., welches, unter dem Mikroskope gesehen, in der Gestalt nadelförmiger Kryställchen, die sich in allen Richtungen kreuzen, hervortritt, giebt durch Zusatz von Natronhydrat einen voluminösen Niederschlag von gleichem Habitus, der offenbar nicht in so innige Berührung mit dem Golde kommen kann, als der dichtere, mehr zusammengeballte Niederschlag des Nitrats. Deshalb wird bei den krystallinischen Salzen die Amalgamirung etwas beschleunigt, wenn man vor dem Zusatze der Natronlauge dieselben mittelst eines Glasstabes fest gegen das Gold drückt, in diesem Falle kann die Reaction schon nach wenigen Secunden eintreten. Bei dem Nitrat und dem Chlorür dagegen tritt dieselbe so leicht und so schnell ein, dass man, selbst bei Verwendung eines einzelnen Tropfen des ersteren (nach einer besonderen Bestimmung mit einem Gehalte von etwa 1 Mgrm. trockenen Quecksilbersalzes) oder einer entsprechenden Menge des Chlorürs gleich nach dem Zusetzen der Lauge die Mischung wegspülen und einen sehr deutlichen Quecksilberfleck finden kann, obgleich die Berührung des Goldes mit der alkalischen Flüssigkeit kaum eine Secunde gedauert hat.

Es geht hieraus zweifellos hervor, dass der Niederschlag gleich nach seinem Entstehen freies Quecksilber enthält, und da die Amalgamirung, selbst bei einer so geringen Stoffmenge und in so kurzer Zeit wie oben angeführt, eine sehr deutliche war, so kann kaum bezweifelt werden, dass die Menge des freien, metallischen Quecksilbers in dem ganz frischen Niederschlage ganz beträchtlich sein muss.

Es lag jetzt nahe, zu versuchen, ob man nicht durch Anwendung eines passenden Druckes das Quecksilber, welches ich weder durch die Lupe noch durch das Mikroskop direct sehen konnte, so in deutlichen Kugeln sammeln konnte, dass eine bessere Vorstellung über seine Menge zu erhalten war. Dieser Versuch gelang mir auch gut. Dadurch, dass ich nach schnellem Abgiessen der Flüssigkeit (dass hierdurch ein Theil des Niederschlages verloren geht, ist gleich-

Digitized by Google

gültig) den Niederschlag auf ein Filter brachte, dieses zwischen Fliesspapier abdrückte und danach einen Glasstab über das auf einer Glasplatte ausgebreitete Pulver hin und her bewegte, oder dasselbe auf Papier ausstrich, konnte ich darin schon mit dem blossen Auge zahlreiche Quecksilberkugeln wahrnehmen. Ein solcher Versuch dauert, wenn alles im Voraus dazu vorbereitet ist, nicht fünf Minuten von dem Augenblicke an, wo die Natronlauge zugefügt wird bis zum Hervortreten des Quecksilbers, und da es kaum anzunehmen ist, dass der auf die feuchte Masse ausgeübte schwache Druck eine Spaltung des möglicher Weise vorhandenen Quecksilberoxyduls veranlassen kann, so geht hieraus hervor, dass der Niederschlag freies Quecksilber in ansehnlicher Menge enthält, wenn er auch nur wenige Minuten vorher gefällt ist. Dass dem Drucke keine andere Wirkung als die rein mechanische, das fein vertheilte Quecksilber zum Sammeln zu bringen, zugeschrieben werden darf, ergiebt sich auch aus einigen anderen Versuchen, bei welchen der Niederschlag in einer kräftigen Centrifuge (Radius 1′, 2000 Umdrehungen in der Minute) behandelt wurde. Der frische, nur ausgewaschene Niederschlag, dessen Gewicht in trocknem Zustande nachher 12—15 Grm. betrug, wurde, mit etwas Wasser angerührt, als ein dicker Brei in eine Flasche von der Form und der Grösse eines gewöhnlichen Reagircylinders gebracht. Die Flasche wurde dann in die Centrifuge, mit ihrem Boden gegen die Peripherie desselben gestützt, angebracht und in dieser Stellung in Bewegung gesetzt. Während der Bewegung, welche 15—30 Minuten fortgesetzt wurde, sammelte sich der Niederschlag selbstverständlich unter dem Wasser als dichte Masse, da diese aber wieder ausgespült wurde, waren auf dem Boden der Flasche hier und da Quecksilberkugeln deutlich zu beobachten.

Wie die Menge des freien Quecksilbers in diesem Niederschlage bestimmt werden kann, werde ich weiter unten besprechen.

II. Nach mehreren älteren Analysen, welche für richtig angesehen werden müssen, enthält der hier besprochene Niederschlag im trocknen Zustande nur Quecksilber und

Digitized by Google

Sauerstoff, und zwar in einem Verhältnisse, wie zwischen 1 At. Sauerstoff und 2 At. Quecksilber.[1]) Hieraus folgt, dass er, wenn er freies Quecksilber enthält, auch Quecksilberoxyd enthalten muss, welches auch durch das Verhalten desselben gegen Salzsäure (s. unten) bestätigt wird. Dasselbe muss also auch für den ganz frischen Niederschlag gelten; dass er freies Quecksilber enthält, kann aber auch direct bewiesen werden, indem ein Theil des Quecksilberoxyds von dem übrigen Niederschlage isolirt werden kann. Während man nämlich einen einfarbigen Niederschlag erhält, wenn man bei der Zerlegung des Salzes mit Alkali das Gemisch stark schüttelt oder umrührt[2]), eine Methode, welche man bei der Darstellung des Niederschlages zu anderem Gebrauche wohl immer benutzen wird, da die Flüssigkeit sich auf diese Weise leicht klärt, so wird man, wenn man das Alkali ohne unnöthig starke Bewegung zusetzt, oft bemerken, dass die über dem dunklen Niederschlage stehende Flüssigkeit schmutziggelb ist und sich nur schwierig klärt.[3]) Wenn diese Flüssigkeit abgegossen und bei Seite gestellt wird, dann erhält man einen ebenfalls schmutziggelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope bei direct auffallendem Sonnenlichte deutlich als aus einem gelben

---

[1]) Ueber die mögliche Ursache davon, dass andere Analysen einen Ueberschuss an Sauerstoff gegeben haben, selbst wenn die Niederschläge aus oxydfreien Quecksilberoxydulsalzen hergestellt waren, siehe weiter unten.

[2]) Im Anfang kann allerdings, wie schon von Donovan angegeben, ein gelbbraunes, basisches Chlorid gebildet werden.

[3]) Wer einmal dies gesehen hat (man sieht es besonders deutlich beim Zusetzen einer nicht zu starken Natronlauge zu einer grösseren Menge — etwa 15—20 Grm. — ausgewaschenen und mit viel Wasser angerührten Quecksilberchlorürs, bis derjenige Theil des Niederschlages, der sich leicht absetzt, schwarz ist) wird auch bemerken, dass die trübe Flüssigkeit, welche bei der Fällung kleiner Proben ohne starkes Schütteln über dem dunklen Niederschlage steht, obwohl dunkel doch einen Stich ins Gelbliche besitzt, den man sonst kaum beobachten würde. Bei starker Bewegung verschwindet dieser gelbliche Ton, weil das fein vertheilte Quecksilberoxyd von dem übrigen Niederschlage eingehüllt und herabgezogen wird; die Flüssigkeit klärt sich dann auch leicht.

Digitized by Google

und einem dunkeln Körper bestehend erkannt wird; man sieht gelbe Flocken zwischen anderen mehr oder weniger grauen.[1]) Dass dieser Niederschlag nach dem Auswaschen, Behandeln mit schwacher und kalter Salzsäure und Abfiltriren einer relativ geringen Menge Quecksilberchlorürs, eine Lösung giebt, welche eine bedeutende Menge Quecksilberchlorid enthält, also mit Ammoniak einen starken, weissen Niederschlag giebt u. s. w., kann nach dem oben Gesagten nicht überraschen.

Zu diesem directen Nachweise des Quecksilberoxyds muss noch die Bemerkung hinzugefügt werden, dass auch der ganz frische, auf gewöhnliche Weise und unter starkem Umschütteln dargestellte Niederschlag eine Lösung von Quecksilberchlorid geben kann, wenn er mit Salzsäure behandelt wird. Wie S. 441 angegeben, ist dasselbe von Guibourt bei älteren Niederschlägen beobachtet worden; der Bericht darüber ist aber etwas unvollständig, indem er nur sagt, dass Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid gebildet wird; es hätte beigefügt sein sollen, dass etwas Quecksilber mit dem Chlorür gemischt zurück bleibt; sonst kann die Flüssigkeit kein Quecksilberchlorid enthalten, wenn sie nicht auf andere Weise oxydreich geworden wäre, z. B. dadurch, dass die Arbeit mit oxydhaltigem Salze angefangen wurde. — Ich werde weiter unten hierauf zurückkommen und bemerke hier nur, dass, wenn man reines Quecksilberchlorür mit Natronhydrat zersetzt und gleich danach verdünnte Salzsäure zusetzt, der dunkle Niederschlag bei kurzdauerndem Umschütteln eine blaugraue Farbe annimmt, und dass, wenn man die Flüssigkeit fil-

[1]) In dem gewöhnlichen Niederschlage sieht man unter dem Mikroskope gar keine gelbe Beimengung. Im hellen Tageslichte, bei bedecktem Spiegel, also von oben beleuchtet und in der Flüssigkeit, worin er gebildet wird, liegend ist er matt dunkelgrau, im Sonnenlichte unter denselben Bedingungen grauweiss, gleichförmig und so glänzend, dass man versucht werden könnte, denselben für aus lauter kleinen Quecksilberkügelchen bestehend anzusehen, wenn man nicht wüsste, dass er nicht daraus allein bestehen kann. Durch einige Versuche überzeugt man sich auch leicht, dass andere dunkle Niederschläge in derselben Beleuchtung ein ganz ähnliches Aussehen besitzen.

Digitized by Google

trirt, das Filtrat eine erkennbare Menge Quecksilberchlorid enthält.

Bei den soeben besprochenen Versuchen, und ebenfalls im folgenden habe ich, wo nichts anderes angegeben ist, zur Darstellung der Niederschläge Quecksilberchlorür im frisch präcipitirten und nur ausgewaschenem Zustande benutzt. Ich habe dieses dem Nitrate vorgezogen, weil dieses leicht etwas Quecksilberoxyd enthalten kann, welches in den einzelnen Fällen die Erklärung der Reactionen unsicher machen würde. Das Auswaschen der Niederschläge geschah immer durch Dekantiren, um jede Einmischung organischer Substanzen zu vermeiden.

III. Ich gehe nun zur Prüfung der Frage über, ob der Niederschlag allein aus Quecksilber und Quecksilberoxyd oder zugleich aus Quecksilberoxydul besteht. Beim ersten Anblick kann es vielleicht so erscheinen, als wäre diese Frage nach den gewöhnlichen analytischen Methoden, also durch Behandeln mit Säuren, sehr leicht zu entscheiden: es muss aber daran erinnert werden, dass die Quecksilberoxydsalze in Wechselwirkung mit Quecksilber in Oxydulsalze übergeführt werden; der Niederschlag wird also, selbst wenn er kein Oxydul enthält, durch Behandeln mit Säuren Quecksilberoxydulsalze geben können. Und dass dieses so leicht geschehen kann, dass das in dem ersten Abschnitte des Processes gebildete Oxydsalz in mehreren Fällen — besonders da, wo das resultirende Quecksilberoxydulsalz löslich ist und deshalb nicht den Verlauf der Reaction hemmt — nicht nachzuweisen ist, beruht auf dem ganz ausserordentlich fein vertheiltem Zustande des freien Quecksilbers. Wenn man z. B. eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Natronlauge versetzt, und gleich danach den entstandenen Niederschlag, von welchem wir jetzt wissen, dass er Quecksilber und Quecksilberoxyd enthält, in schwacher Salpetersäure löst, so erhält man eine Lösung, die, nachdem das Quecksilberoxydul mittelst Salzsäure gefällt und abfiltrirt worden ist, mit Schwefelwasserstoff nur eine sehr schwache, bräunliche Farbe annimmt, also nur eine Spur von Quecksilberoxyd enthält, gewiss nicht mehr, als in dem

Digitized by Google

besprochenem Salze gewöhnlich als Verunreinigung vorauszusehen ist. Ist dagegen das resultirende Quecksilberoxydulsalz schwer löslich und ist der Niederschlag nicht mit viel Wasser gemischt, so schreitet die Reaction nicht so schnell voran, weil das neue Salz, welches in diesem Falle zum Theil in festem Zustande auftritt, einen Theil des Niederschlages einhüllt und also das Quecksilber gegen das entstandene, sich in Lösung befindende Oxydsalz schützt. In dem dritten Falle endlich, dass das Oxydulsalz unlöslich ist, verläuft die Reaction aus denselben Ursachen noch langsamer und schwieriger. Hieraus erklärt es sich, warum das in dem Niederschlage vorhandene Quecksilberoxyd nicht durch Salpetersäure, und nur unvollkommen durch Essigsäure und Schwefelsäure, dagegen wie oben erwähnt, leicht und deutlich mittelst Salzsäure nachzuweisen ist. Bei der Verwendung dieser Säure sieht man auch recht deutlich, wie gross die Bedeutung der Vertheilung des Quecksilbers bei allen diesen Versuchen ist. Behandelt man nämlich einen Theil des Niederschlages in ganz frischem Zustande, einen anderen Theil nach Abtrocknen zwischen Fliesspapier, wobei sich also das Quecksilber etwas gesammelt hat, mit Salzsäure, dann wird es ungleich lange Zeit dauern, bis die weisse Farbe des Quecksilberchlorürs in den beiden Versuchen deutlich hervortritt; in der ersten Mischung kann dieselbe beim fleissigen Schütteln schon nach einigen Minuten erscheinen, in der zweiten erst nach mehreren Stunden. Nach dem Gesagten wird man auch verstehen, dass der getrocknete Niederschlag, welcher von Guibourt untersucht wurde, und worin das Quecksilber unter der Lupe sichtbar war, diesem eine Lösung von Quecksilberchlorid geben konnte. Es wird aber auch ersichtlich sein, dass die Bedingung hierfür die gewesen ist, wie ich schon S. 447 angegeben habe, dass ein Theil des Quecksilbers unverändert geblieben ist; denn wenn Hg und HgO in dem Verhältnisse der Molekulargewichte gemischt sind (das Verhältniss muss nothwendiger Weise dieses sein, wenn von reinem Quecksilberoxydulsalze ausgegangen wurde), dann muss die Salzsäure, um Hg_2Cl_2 zu bilden, die beiden Stoffe eben in diesem Ver-

Digitized by Google

hältnisse aufnehmen, es kann also kein $HgCl_2$ vorhanden sein, wenn nicht freies Quecksilber anwesend ist. Alles dieses giebt aber nur Auskunft über die Anwesenheit von Quecksilber und Quecksilberoxyd im Niederschlage; von dem möglichen Gehalte an Quecksilberoxydul erfahren wir dabei ganz und gar nichts.

Mittlerweile hatte ich eine Beobachtung anderer Art gemacht, und indem ich diese zu deuten suchte, kam ich dazu, einen Weg einzuschlagen, der mich endlich zum Ziel brachte.

Es war mir nämlich aufgefallen, dass beim Hinstellen des Niederschlages einige Theilchen desselben nach einem oder zwei Tagen ganz gelb geworden waren. Dies bemerkte ich zuerst bei einzelnen Flocken, die beim Auswaschen des Niederschlages an den Seitenwänden des Glases hängen geblieben waren oder auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwammen, und ich überzeugte mich bald, dass die gelbe Farbe nur da hervortrat, wo die Luft freien Zutritt fand, übrigens aber ebenso leicht im Dunkeln wie im Lichte; unter Wasser blieb der Niederschlag immer dunkel.[1]) Es konnte also nicht bezweifelt werden, dass die gelbe Substanz Quecksilberoxyd wäre; um dieselbe aber zu prüfen und eine deutliche Vorstellung darüber zu gewinnen, wie schnell die Aenderung fortschreitet, wurde der frische, bloss ausgewaschene Niederschlag mittelst eines Glasstabes ganz dünn auf Glasplatten gestrichen und in einem dunkeln Schranke der Luft ausgesetzt. Das Resultat war immer das nämliche; nach einigen Tagen war ein schmaler, hellgelber Strich längs der Peripherie zu sehen, doch war der innere Theil jetzt auch etwas weniger dunkel geworden. Während der nächsten Tage breitete sich die gelbe Farbe gleichmässig weiter nach innen aus; die letzten dunkeln Flocken verschwanden erst nach 3 oder 4 Wochen. Die gelbe Substanz wurde danach losgelöst und mit schwacher Salzsäure geprüft; sie löste sich vollständig ohne Aufbrausen oder hinterliess nur eine ganz kleine Menge Quecksilberchlorür, welche von einer kleinen,

[1]) Vergl. jedoch die Anmerk. S. 463, Zusatz 1888.

Digitized by Google

durch die Luft unveränderten Menge des ursprünglichen Niederschlages herrühren konnte. Dieser ungelöste Rückstand war so klein, dass die Flüssigkeit ohne Filtration mit Ammoniak einen weissen, mit Jodkalium einen rothen Niederschlag u. s. w. gab.

Zur Erklärung dieser Umbildung ist es wohl am einfachsten, anzunehmen, dass der Niederschlag nur ein Gemisch aus Quecksilber und Quecksilberoxyd ist, und damit steht seine Farbe auch nicht in Widerspruch.[1]) Die ganze

[1]) Um die Farbe solcher Mischungen mit derjenigen des Niederschlages vergleichen zu können, habe ich Quecksilber und gelbes Quecksilberoxyd in verschiedenen Verhältnissen zusammengerieben, und da ich dabei einige andere Beobachtungen gemacht habe, welche bemerkenswerth erscheinen, werde ich die Gelegenheit benutzen, dieselben hier mitzutheilen. Werden nämlich ungefähr gleiche Theile der beiden Stoffe in einem Porzellanmörser sorgfältig gemischt, eine Arbeit, die übrigens selbst bei kleinen Mengen (ein paar Gramm) mehrere Stunden dauert, dann erhält man ein pulverförmiges Gemisch von einer dunkeln Farbe, welche derjenigen des Niederschlages recht ähnlich ist. Fügt man jetzt zu diesem Pulver ungefähr dreimal soviel Quecksilber wie ursprünglich angewandt und setzt das Reiben hinlänglich lange fort, so wird das Gemisch nach und nach klumpig weich und zähe, wie fettig und salbenähnlich, mit bleigrauer Farbe metallglänzend und klebt an Mörser und Pistill, so dass diese ganz blank werden. Wird ein Theil der blanken Masse mittelst eines Glasstabes aufgescharrt, so bildet er einen matten, weichen Klumpen, der durch Druck wieder metallglänzend wird (s. unten). Wird aufs neue Quecksilber zugegossen, befeuchtet dieses gleich durch Adhäsion die blanken Seitenwände des Mörsers und was auf dem Boden desselben bleibt, erhält dadurch, dass eine kleine Menge des dunkeln Pulvers sich darauf legt, eine wirklich überraschende Aehnlichkeit mit einer wässrigen Flüssigkeit, die einen Niederschlag enthält. Wenn man jetzt wieder das Ganze zusammenmischt, und etwas davon in eine flache Porzellanschale bringt, so hat man eine beinahe ebenso leicht laufende und glänzende Quecksilberkugel wie sonst, lässt man aber dieselbe einige Mal hin- und herlaufen, oder stösst man nun die Schale leicht ein Paar Mal gegen den Tisch, so verliert die Kugel ihren Glanz und hüllt sich nach und nach in ein schwarzes Pulver ein, welches sie der Beweglichkeit und der Kugelform beraubt; sie rollt nur schwer, wenn man die Schale neigt. Durch einen leisen Druck mit dem Finger kann man aber wieder eine glänzende, leichtbewegliche Kugel aus dieser schwarzen Hülle herausbringen, sie zeigt aber, wenn sie in Bewegung gesetzt wird, dasselbe Verhalten wie die ursprüngliche: sie

Digitized by Google

Aenderung würde dann nur darin bestehen, dass das freie Quecksilber unter Zurücklassen des Quecksilberoxyds ver-

---

wird matt, schwarz, schwerrollend u. s. w. und alles dies kann oft wiederholt werden, bis sich die Kugel wie gewöhnliches Quecksilber verhält. Auffallend ist auch die Leichtigkeit, womit die blanke Kugel in ihre schwarze Hülle zurückgleitet und dadurch ihr früheres Aussehen annimmt. Das schwarze Pulver, welches sich so ausscheidet, ist ein Gemisch aus Quecksilber und Quecksilberoxyd; indem das Quecksilber verdunstet oder sich nach und nach sammelt, wird es beim Liegen gelb.

Was die Form betrifft, in welcher eine so bedeutende Menge Quecksilberoxyd (gewiss viel Mal mehr als gelegentlich von anderen Forschern bemerkt, z. B. Mohr bei der Darstellung von Quecksilber durch Erhitzen von rothem Quecksilberoxyd: Gmelin, Handbuch der Chemie 3, S. 740) in dem Quecksilber enthalten sein kann, so muss die Vorstellung, dass dasselbe einfach gelöst sein solle, der Thatsache gegenüber, dass das Oxyd sich durch blosses Bewegen der Masse ganz allmählich absetzt, aufgeben werden, und man wird zu der Annahme geführt, dass es bloss darin vertheilt ist, ganz wie es andere pulverförmige Körper in anderen Flüssigkeiten sein können. Dabei ist es aber wieder recht auffallend, dass das Oxyd sich nicht in der Ruhe freiwillig absetzt; selbst nach Monaten kann es beim Druck wieder glänzende Kugeln geben, welche wieder matt, schwarz, schwerflüssig u. s. w werden, sobald man sie in Bewegung setzt. Ich kann mir dieses nur durch die Annahme erklären, dass die innere Beweglichkeit im flüssigen Quecksilber sehr gering, sowie der Unterschied zwischen den specifischen Gewichten des Quecksilbers und des Quecksilberoxyds zu klein ist, als dass die Theilchen des letzteren diejenigen des ersteren verdrängen könnten.

Auch Quecksilberjodid, oder vielmehr das Jodür, kann mit Quecksilber einer solche weiche, salbenähnliche und glänzende Mischung geben Werden Quecksilber und Quecksilberjodid nach dem Gewichtsverhältnisse 200 : 454 zusammengerieben, so erhält man bekanntlich das Jodür; durch Zusatz von mehr Quecksilber und anhaltendes Verreiben wird dann nach und nach auf den Wänden der Reibschale eine spiegelblanke Schicht und mit noch mehr Quecksilber ein flüssiges Gemisch gebildet, welches im Aussehen u. s. w. ganz dem oben beschriebenen Quecksilberoxydgemische ähnlich ist.

Noch füge ich hinzu, dass auch andere schwere Metalloxyde, besonders Bleioxyd, durch langes Zusammenreiben mit Quecksilber von diesem aufgenommen werden können. Dies geschieht wohl nicht in dem Umfange wie oben, das Quecksilber vermag aber doch so viel Bleioxyd aufzunehmen, dass es durch Hin- und Herrollen in einer flachen Schale den Glanz und die leichte Beweglichkeit verliert, matt schwarz, schwer

Digitized by Google

dunstet. Nehmen wir aber an, dass der Niederschlag auch Quecksilberoxydul enthält, so muss die Aenderung gleichzeitig darin bestehen, dass das Oxydul sich entweder in Quecksilber und Quecksilberoxyd spaltet, oder an der Luft in Oxyd übergeht. Im Folgenden wird nachgewiesen werden, dass die erste Annahme, diejenige von Guibourt, ganz unhaltbar ist. Dies geht, wie vorläufig S. 442 angedeutet wurde, aus dem specifischen Gewichte des Niederschlages, viel deutlicher aber aus der Gewichtsänderung und dem sonstigen Verhalten des Niederschlages an der atmosphärischen Luft hervor.

Das specifische Gewicht ist nämlich kleiner, als für ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd anzunehmen ist. Da die älteren Bestimmungen des specifischen Gewichtes ziemlich stark von einander abweichen (s. S. 442), so habe ich selbst eine Bestimmung mit dem frischen, also durch Trocknen nicht veränderten Niederschlage ausgeführt. Ich ging

---

rollend wird u. s. w. Ein solches Gemisch kann auch lange stehen, ohne dass die Oxyde sich absetzen. Es ist hieraus ersichtlich, dass die „fremden Metalle", welche im gewöhnlichen, nicht besonders gereinigten Quecksilber enthalten sind, sehr wohl in diesem als Oxyde vorhanden sein können, und dass das wohlbekannte quecksilberhaltige Pulver, welches mit der Zeit das Quecksilber wie staubig macht, aus dieser Quelle herrühren kann, ohne dass der Sauerstoff der Luft irgend welchen Antheil daran hat. Uebrigens geht auch aus dem Vorangehenden hervor, dass Quecksilber matt und schwarz werden kann, ohne solche fremde Metalle zu enthalten. Die Aenderung kann vom Quecksilberoxyd allein herrühren, und hierdurch wird ohne Zweifel oft die Abscheidung von dunklem Pulver in Barometern und ähnlichen Instrumenten bedingt, selbst bei Anwendung von destillirtem oder filtrirtem Quecksilber. Denn das Quecksilber kann durch Destillation wohl von fremden, nicht flüchtigen Metallen, getrennt, dagegen nicht mit Sicherheit oxydfrei erhalten werden; seine Dämpfe können sich an der Luft oxydiren, und das entstandene Oxyd kann vom Quecksilber aufgenommen werden. Es wird auf diese Weise auch leicht begreiflich, dass Quecksilber in zugeschmolzenen Glasröhren, selbst wenn diese luftfrei sind, matt und dunkel werden kann. Um es so vollständig wie möglich zu reinigen, muss es nach der Destillation sehr lange und unter fleissigem Schütteln mit einer dazu geeigneten verdünnten Säure, wie z. B. Essigsäure oder Schwefelsäure behandelt, danach mit Wasser ausgewaschen werden u. s. w.

Digitized by Google

dabei so zu Werke, dass ich eine reichliche aber willkürliche Menge (ca. 10 Grm.) des bloss ausgewaschenen Niederschlages in eine solche Flasche, wie sie gewöhnlich für derartige Bestimmungen angewandt wird, brachte, dieselbe mit Wasser füllte und wog; danach wurde der Niederschlag in eine gewogene Schale gebracht, im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet u. s. w. Sei es nun auch, dass etwa vorhandenes Quecksilberoxydul sich während dieser Arbeiten in Metall und Oxyd gespalten hätte, das Gewicht der Produkte müsste doch — unter der jedenfalls berechtigten Voraussetzung, dass wir es nicht mit Hydraten, die bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydride übergehen, zu thun haben — dasselbe sein, als ob keine Zerlegung stattgefunden hätte, und das spec. Gew. wie gewöhnlich aus den Wägungen zu berechnen sein. Zwei solcher Versuche gaben 11,13, resp. 11,22, also ein etwas höheres spec. Gew. als früher gefunden, was gewiss seine Ursache darin hat, dass der Körper hier während der Wägung im Wasser ganz luftfrei war. Wäre der Niederschlag dagegen nichts als ein Gemisch von 200 Gew.-Thln. Quecksilber mit 216 Gew.-Thln. Quecksilberoxyd, so hätte sein spec. Gew. 12,14 sein müssen. Um diese Zahl berechnen zu können, habe ich auf die oben beschriebene Weise das spec. Gew. des ausgewaschenen, nicht aber getrockneten gelben Quecksilberoxyds bestimmt, denn als solches müsste das Oxyd hier vorhanden sein. Ich fand für dasselbe 11,05, ungefähr dasselbe, als von Anderen für das rothe Oxyd gefunden worden ist (11,00—11,29). Vergleichen wir die höchste der gefundenen Zahlen 11,2 mit der berechneten 12,14, so ist es deutlich, dass der Niederschlag kein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd allein sein kann.

Was demnächst die Gewichtsänderung des Niederschlages bei Luftzutritt anlangt, so müsste er, wenn er aus 200 Gew.-Thln. Quecksilber und 216 Gew.-Thln. Oxyd bestände, beim Verdunsten des ersteren 51,9 %[1]) des letzteren und immer

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig hervorzuheben, dass, selbst wenn der Niederschlag immer nur 51,9 % Quecksilberoxyd hinterliesse, dies doch kein Beweis dafür sein würde, dass er ausser Quecksilber

Digitized by Google

gleich viel hinterlassen, wenn die Temperatur nicht so hoch wäre, dass das Oxyd sich dabei zersetze und verflüchtige; er hinterlässt aber mehr als 51,9 % und nicht immer gleich viel. Drei Versuchen, bei welchen der bloss ausgewaschene Niederschlag in dünner Schichte auf dem Boden und den Seitenwänden gewogener Decantirgläser ausgebreitet wurde, die nach Trocknen und wiederholter Wägung offen in einen dunkeln und gut ventilirten Raum des Dampfapparates gestellt wurden, bis der Inhalt rein gelb und von constantem Gewichte war, gaben gegen 60 %—70 % Verdunstungsrückstand, was schon zeigt, dass das Mischungsverhältniss im Niederschlage nicht immer dasselbe ist. Es wurde Wärme angewandt, weil die Aenderung auf diese Weise ziemlich schnell verläuft, so dass der Versuch bei einer Stoffmenge von einigen Decigrammen nach einem oder zwei Tagen zu Ende war, und weil es vorerst nur darauf ankam, zu erfahren, ob der Rückstand 51,9 % oder wesentlich mehr betrug. Der aus diesem Versuche zu ziehende Schluss ist, dass der Niederschlag neben den beiden, schon nachgewiesen Bestandtheilen noch einen dritten enthalten muss. Es kann dies nur Quecksilberoxydul sein, und da der gelbe Rest bei Prüfung mit Salzsäure auf die oben (S. 450) erwähnte Weise sich, wie daselbst angeführt, verhielt, d. h. sich grösstentheils als Quecksilberchlorid löste und nur eine geringe Menge Chlorür hinterliess, so musste das Oxydul in die höher oxydirte Stufe übergegangen sein. Dass eine geringe Menge desselben der Oxydation entgangen war, kann unter den obwaltenden Umständen nicht überraschen (vergl. auch S. 468).

Um grössere Gewissheit darüber zu erhalten, dass der Niederschlag in der That Sauerstoff aus der Luft aufnehmen kann, habe ich folgenden Versuch angestellt. In einem Kolben mit langem und engem Halse wurde eine Probe des ausgewaschenen Niederschlages in dickem, breiähnlichem Zustande über den ganzen breitesten Theil desselben

---

nur Oxyd enthält; es würde dies sogar sehr gut mit der allgemeinen Vorstellung übereinstimmen, dass das Quecksilberoxydul leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd übergeht. Inwiefern eine solche Zerlegung überhaupt anzunehmen ist, siehe S. 470 ff.

Digitized by Google

ausgebreitet. Nach kurzem Stehen mit dem Halse nach unten, damit das überflüssige Wasser ablaufen konnte, wurde der Kolben so in ein Cylinderglas mit Quecksilber gebracht, dass seine Oeffnung gesperrt war. In dem Kolbenhalse sammelte sich nach und nach auf dem Quecksilber eine etwa 2 Cm. hohe Schicht von noch herunterlaufendem Wasser. Das Ganze wurde, um gegen Licht geschützt zu sein, mit einem Blechmantel umgeben. Druck und Temperatur beim Anfang des Versuches (Semptember 1882) wurden notirt. Schon in den nächsten Tagen war deutlich eine Luftaufnahme bemerkbar, und während der folgenden Zeit stieg das Quecksilber in dem Kolbenhalse so hoch, dass ich hin und wieder Quecksilber in das Cylinderglas nachfüllen musste. Nach 4 Wochen schien die Steigung aufgehört zu haben. Der Niederschlag hatte dann einen etwas helleren Ton angenommen, seine Farbe erinnerte an diejenige des Quecksilberjodürs, war aber doch dunkler. Nach weiteren 14 Tagen wurde die übriggebliebene Luft in ein eingetheiltes Glas übergeführt, gemessen und geprüft. Sie betrug 416 Ccm. und ein brennender Körper erlosch sofort in derselben. Der Kolben hatte ursprünglich 516 Ccm. atmosphärische Luft enthalten; es waren also 19,4 %, oder mit anderen Worten beinahe die ganze Sauerstoffmenge verbraucht worden. Ein kleiner Theil des Niederschlages wurde mit schwacher, kalter Salzsäure behandelt, bis das Ungelöste beinahe ganz weiss war und gab dabei eine Lösung, die eine reichliche Menge Quecksilberchlorid enthielt, ein Beweis dafür, dass der Sauerstoff wirklich zur Oxydation des Quecksilberoxyduls verwendet war. Der übrige Theil des Niederschlages wurde gesammelt, getrocknet und gewogen. Aus der gefundenen Zahl wurde das Gewicht der ganzen Menge des Niederschlages auf etwa 6 Grm. geschätzt, und da 100 Ccm. Sauerstoff nur 3,25 Grm. Quecksilberoxydul zu Oxyd oxydiren können, so ist nichts Auffallendes darin, dass die Farbe des Niederschlages während des Versuches nur wenig heller wurde.[1])

[1]) Zusatz 1888. Neuerdings haben Bruns u. von der Pfordten mitgetheilt, dass sie ebenfalls gefunden haben, dass ein solcher Nieder-

Digitized by Google

Dass die Kohlensäure nicht bei der Umbildung des Niederschlages bei Luftzutritt betheiligt ist, vielmehr derselben entgegenwirkt, geht aus dem folgenden Versuche hervor. Der frische, bloss ausgewaschene Niederschlag wurde auf einen Glasstreifen (hier und bei ähnlichen Versuchen wurden solche von ca. 20 Ctm. Länge und 4 Ctm. Breite benutzt) dünn aufgetragen. Der Glasstreifen wurde mittelst eines Fadens in eine 3 Lit.-Flasche hineingehängt, welche neben einem Gemisch von atmosphärischer Luft und Kohlensäure etwas Wasser enthielt, damit der Niederschlag nicht zu schnell eintrockne. Die Flasche wurde im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Am nächsten Tage hatte der Niederschlag, obgleich er noch etwas dunkel war, einen gelbweissen Farbenton, was die Bildung von kohlensaurem Quecksilberoxydul andeutet, angenommen; nachdem der Niederschlag noch 14 Tage ohne weitere Aenderung in der Flasche geblieben war, wurde er herausgenommen und im Dunkeln aufbewahrt; selbst nach einigen Monaten war das Aussehen des Niederschlages das gleiche, und nichts deutete darauf hin, dass eine Umsetzung des kohlensauren Quecksilberoxyduls in Oxyd stattgefunden hatte. Es wird hieraus auch verständlich, dass, wenn auch der Niederschlag beim Zutritt der freien Luft grösstentheils in Quecksilberoxyd umgebildet wird, es doch zur Bildung einer kleinen Menge kohlensauren Quecksilberoxyduls kommen kann. Dieses Carbonat kann wegen seiner kleinen Menge zwar keinen Einfluss auf die Farbe ausüben, giebt sich auch kaum durch Aufbrausen beim Lösen in Salzsäure zu erkennen, vermag aber doch bei dieser Gelegenheit die Bildung einer erkennbaren Menge Quecksilberchlorürs zu verursachen (vergl. S. 450).

Wie es demnach zu erwarten war, so verhielt sich der Niederschlag im Wesentlichen in kohlensäurefreier und in gewöhnlicher atmosphärischer Luft gleich. Es wurden zwei Glasstreifen ganz wie oben in zwei 3 Lit.-Flaschen hinein-

schlag in der Luft an Gewicht zunimmt, und dass dies durch die Oxydation des Quecksilberoxyduls veranlasst sein müsse. Ber. 1888, 2010.

Digitized by Google

gehängt; die eine enthielt etwas Natronlauge, die andere, damit die Luft in den beiden Flaschen gleich feucht bliebe, eine kleine Menge Wasser. Beide Niederschläge blieben im Dunkeln und hatten nach 14 Tagen nur den oben erwähnten grünlichen Ton angenommen. Jetzt wurden die Glasstreifen herausgenommen und in einen dunkeln Schrank gestellt; wie sonst fingen die beiden Niederschläge bald an, an den Kanten gelb zu werden, und nach weiteren 14 Tagen waren sie ganz hellgelb.

Bei diesen Versuchen musste es aber gleich auffallend erscheinen, dass die Niederschläge ihre dunkle Farbe beibehielten, so lange sie sich noch in den Flaschen befanden, bald aber anfingen gelb zu werden, wenn sie aus denselben herausgenommen wurden. Jede Probe betrug nur ca. 0,1 Grm. und die Flaschen enthielten also viel Mal mehr Sauerstoff als zur vollständigen Oxydation derselben nöthig war, ja bei anderen ähnlichen Versuchen, wo die Menge des angewandten Niederschlages nach und nach auf 0,5 Mgrm. herabgesetzt wurde, waren die Resultate ganz dieselben. In der Flasche blieb der kleine Fleck monatelang dunkel, nicht einmal am Rande desselben war etwas Gelbes zu sehen; aus der Flasche genommen war er dagegen schon am nächsten Tage gelb. Alles dieses stimmt aber mit dem, was ich oben nachgewiesen habe, nämlich dass der Niederschlag freies Quecksilber enthält, überein. In dem abgesperrten Raume der Flasche kann das Quecksilber nur in ganz geringem Masse verdunsten, und der Niederschlag muss deswegen die dunkle Farbe, welche einer Mischung von Quecksilber und Quecksilberoxyd zukommt, behalten (siehe S. 451 Anm.). Erst wenn nur einige wenige Flocken des Niederschlages benutzt wurden, wurde er schon in der Flasche gelb oder gelblichweiss (Quecksilberoxyd oder kohlensaures Quecksilberoxydul) d. h. erst dann konnte er der darin befindlichen Luft alles Quecksilber abgeben. Hieraus ist zugleich ersichtlich, was für die vorliegende Untersuchung von grosser Wichtigkeit ist, dass freies Quecksilber in dem fein vertheilten Zustande, worin es in unserem Niederschlage vorhanden ist, an der Luft bei gewöhnlicher Tem-

Digitized by Google

peratur keiner Oxydation unterliegt.[1]) Wäre das Entgegengesetzte der Fall — und es ist dabei gleichgültig, ob gleich Quecksilberoxyd oder zuerst Quecksilberoxydul gebildet würde, denn letzteres müsste alsbald in ersteres übergehen — dann wäre es unerklärlich, dass 0,5 Mgrm. des Niederschlages, von welcher Menge wiederum nur eine geringe Menge (nach S. 467 kaum 0,1 Mgrm.) Quecksilber ist, mehrere Monate hindurch in 3 Lit. Luft dunkel bleiben kann, während es, der Luft ausgesetzt, bald gelb wird.[2])

[1]) Zusatz 1888. Noch unwahrscheinlicher ist es dann, dass Quecksilber in dem gewöhnlichen gesammelten Zustande einer Oxydation beim Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unterliegen sollte. Dafür hat sich in der neueren Zeit besonders Berthelot ausgesprochen und zwar dafür, das Quecksilberoxydul gebildet wird, indem er sich darauf stützt, dass gereinigtes Quecksilber ein schwarzes Pulver absetzt, welches beim Behandeln mit Salzsäure Quecksilberchlorür bildet. (Compt. rend. (1880) **91**, 871.) Hierzu ist zu bemerken, dass, selbst bei der Verwendung von destillirtem, filtrirtem oder auf andere gewöhnliche Weise gereinigtem Quecksilber die Abscheidung eines solchen Pulvers nicht als Beweis für eine stattgefundene Oxydation gelten kann, jedenfalls nicht dafür, dass eben Quecksilberoxydul entstanden ist; denn solches Quecksilber kann noch Quecksilberoxyd enthalten und also auf rein mechanische Weise ein schwarzes Pulver absetzen (siehe S. 453 Anmerk.), welches ebenfalls mit Salzsäure Quecksilberchlorür giebt, da es ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd ist (siehe S. 448—450). Ich setze die Schwierigkeit, welche die Reinigung des Quecksilbers in dieser Hinsicht darbietet, mit dem Mangel an innerer Beweglichkeit, worauf ich schon oben aufmerksam gemacht habe, in Verbindung.

[2]) Nach Regnaults Bestimmung der Tension des Quecksilberdampfes und einer darauf gegründeten Berechnung enthält ein Liter bei 20° mit Quecksilberdämpfen gesättigter Luft 0,41 Mgrm. Quecksilber. Wenn diese Zahl richtig ist, dann versteht man schwerlich, dass 3 Lit. Luft, welche also sollten 1,23 Mgrm. aufnehmen können, in drei Monaten nicht im Stande waren, 0,1 Mgrm. aufzunehmen. Es liegt gewiss nahe, anzunehmen, dass dieses darin seine Ursache hat, dass Quecksilber so langsam und in so geringer Menge verdunstet, dass selbst drei Monate für diese kleine Menge eine zu kurze Zeit gewesen ist; ich muss aber doch auf die unten zu besprechenden Versuche hinweisen, welche zeigen, dass es schnell genug verdunstet, um nach 10 Minuten nachgewiesen werden zu können (S. 462) und dass 0,5 Mgrm. von dem in 0,532 Grm. Niederschlag enthaltenen Quecksilber innerhalb 24 Stunden in 3 Lit. Luft bei gewöhnlicher Tempe-

Digitized by Google

IV. Sowohl hier als mehrmals im Vorangehenden habe ich es als selbstverständlich vorausgesetzt, dass das Hervortreten der gelben Farbe bei Luftzutritt auf der Verdunstung des freien Quecksilbers beruht und nach allem, was ich schon mitgetheilt habe, wird wohl schwerlich etwas dagegen einzuwenden sein. Es schien mir aber doch zur vollständigen experimentellen Lösung der Aufgabe nöthig, das so verdunstete Quecksilber aufzufangen und nachzuweisen. Dieses schien mir lange Zeit hindurch nicht gelingen zu wollen. Ich liess z. B. 10 Tage lang von Morgen bis Abend mittelst der Wasserluftpumpe atmosphärische Luft durch eine 35 Cm. lange und 5 Cm. weite Glasröhre, auf deren innerer Seite

ratur verdunsten kann, wenn nur die einmal gebildeten Dämpfe fortwährend hinweggeschafft werden können (S. 467). Ob der Niederschlag dunkel bleiben oder gelb werden soll, hängt, wie aus dem S. 461, 1 angeführten Versuche ersichtlich, davon ab, ob die Dämpfe vorhanden bleiben oder entfernt werden. Noch führe ich einen Versuch an, der beweist, dass der schon gebildete Quecksilberdampf die weitere Verdunstung des Quecksilbers hindert, obwohl die den Regnault'schen Zahlen entsprechende Sättigung noch lange nicht erreicht ist. Ein 25 Ctm. langer Glasstreifen, auf dessen einem Ende ich einen schwachen Quecksilberbeschlag dadurch hervorgebracht hatte, dass ich ihn über das erhitzte Metall hielt, wurde in einer 3 Lit.-Flasche mit dem beschlagenen Ende nach oben angebracht. Der Beschlag wog kaum 0,5 Mgrm. und sollte also nach Regnault von $1^1/_2$ Lit. Luft aufgenommen werden können; nach $4^1/_2$ monatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war eine Verkleinerung desselben weder zu sehen noch mittelst der Wage nachzuweisen. Als aber eine Schale mit Goldchloridlösung in der Flasche neben dem Glasstreifen angebracht wurde, dauerte es nicht lange, bis die S. 461 u. f. besprochene Reduction des Goldes sich bemerkbar machte, d. h. die schon vorhandenen Dämpfe wurden absorbirt und gaben dadurch für eine neue Menge desselben Raum. Der Beschlag verschwand auch jetzt deutlich aber langsam, so dass die Verdunstung beinahe 3 Wochen in Anspruch nahm, was vielleicht darin liegt, dass das Quecksilber hier weniger fein als in dem Niederschlage vertheilt ist und mit grösserer Adhäsion am Glase hängt. Aus allem scheint aber hervorzugehen, dass die atmosphärische Luft nicht so viel Quecksilberdampf, wie von Regnault gefunden, aufnehmen kann. Neuerdings haben auch Hagen und Herz für die Tension der Quecksilberdämpfe bei 20° einen bedeutend kleineren Werth als Regnault gefunden.

Digitized by Google

eine reichliche Menge des Niederschlages und hinterstem Theile ein Goldblech so angebracht der Luftstrom denselben bestreichen musste, sa dunkle Niederschlag wurde wie gewöhnlich gelb, Golde war aber nicht die geringste Andeutung ei gamierung zu entdecken. In einer 3 Lit.-Flasch zwei, mittelst einer Korkscheibe von einander Glasscheiben aufgehängt (S. 457), von denen ein Aussenseite mit dem Niederschlage bestrichen w rend auf der anderen einige Goldblättchen mittels wasser lose angeklebt waren; die Flasche wurd beinahe 7 Wochen sich selbst überlassen; der Nie blieb aber dunkel, und das Blattgold goldgelb, da silber hatte sich also nicht verflüchtigt und sich dem Golde verbunden, war dagegen ruhig im Nied geblieben.[1]) Was mit dem metallischen Golde nicht war, gelang aber überraschend leicht bei Verwendu Chlorides, indem eine wässrige Lösung desselben silberdämpfe absorbirt, ganz wie concentrirte Schw Wasserdämpfe absorbirt. Dabei wird das Goldchlo Bildung von Quecksilberchlorid und metallische reducirt. Es kann das Salz als normales Chlorid Goldchloridchlorwasserstoff benutzt werden, es d nicht Salpetersäure enthalten, wenn es empfindlich (siehe Anmerkung S. 462). Ich benutzte gewöhnl Lösung des normalen Salzes, welche ca. 1 % Gold

Einige Versuche werden zeigen, wie empfindli Reagens für Quecksilberdämpfe ist. 1. Ein Glasstr kaum 1 Mgrm. des Niederschlages wurde in eine Flasche aufgehängt, und nach 12 Tagen, während Zeit der kleine dunkle Fleck nur seine Farbe ins

[1]) Mit Rücksicht auf die Angabe Faraday's, dass amalgamirt wurde, wenn es zwei Monate in einer Flasche, de mit Quecksilber bedeckt war, aufgehängt wurde, füge ich dass, als nach dem Schluss des Versuches die Glasstreifen Flasche herausgenommen wurden und also näher besichtig konnten, auf dem Golde ein einziger ganz kleiner weisser Qu fleck zu sehen war.

Digitized by Google

Grünliche geändert hatte, wurden einige Cubikcentimeter Goldchloridlösung in die Flasche gegossen. Am zweiten Tage danach flossen kleine, goldglänzende Häutchen auf der Flüssigkeit herum und der Fleck war dann auch gelb geworden. — 2. Ein kleines Becherglas mit blankem Quecksilber wurde in ein Literglas gebracht; nach halbstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde dasselbe herausgenommen und durch einen Porzellantiegel mit einigen Cubikcentimetern Goldchlorid ersetzt. Nach 10 Minuten trat das reducirte Gold als bläuliche Flecken und Streifen auf dem weissen Porzellan hervor. (Glas eignet sich wegen seiner Durchsichtigkeit nicht bei so feinen Reactionen.) — 3. Auf eine Glasplatte wurden zwei kleine $1^1/_2$ Cm. tiefe Porzellanschalen gestellt, die eine enthielt eine Kleinigkeit blanken Quecksilbers die andere Goldchlorid, und darüber eine Glasglocke von $^1{}_2$ Lit. Volumen angebracht; 10 Minuten nachher waren blaue Flecken auf dem Porzellan zu sehen. Selbst die geringe Menge Quecksilberdämpfe, die bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Minuten von $^1{}_2$ Lit. Luft aufgenommen werden kann (siehe S. 460 Anm.), kann also durch Goldchlorid nachgewiesen werden.[1])

[1]) Folgende Beispiele von der Brauchbarkeit des Goldchlorids als Reagens für Quecksilberdämpfe theile ich noch mit, da sie wohl verdienen bekannt zu werden.

1. Die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei niedriger Temperatur kann nach der oben unter 2 erwähnten Methode nachgewiesen werden, wobei jedoch eine kleine Aenderung nöthig ist, damit die Goldchloridlösung nicht gefriere. Es wurde ein 3 Literglas (hier wie überall bei ähnlichen Versuchen mit Glasstöpsel) in eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee gestellt, und, als nach dem Verlauf einer Stunde das darin angebrachte Thermometer $-8°$ zeigte, ein kleines Becherglas mit ca. 50 Grm. blanken Quecksilbers darin angebracht. Nach weiteren 2 Stunden wurde dieses wieder herausgenommen; das Thermometer zeigte fortwährend $-8°$. Das grosse, jetzt also leere Glas, wurde aus der Kältemischung entfernt und ein Tiegel mit Goldchlorid in dasselbe gebracht. Nach $1^1/_2$ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur waren bläuliche Flecken und Streifen auf dem Porzellan zu sehen, ein Beweis dafür, dass die Luft im Glase bei $-8°$ Quecksilberdämpfe aufgenommen hatte. Der Versuch wurde mit demselben Resultate wiederholt.

Digitized by Google

Mittelst Goldchlorid gelingt es nun leicht, auf ähnliche Weise das entweichende Quecksilber nachzuweisen. Wie

---

2. Dass Quecksilber, welches mit Wasser bedeckt ist, dennoch Dämpfe an die umgebende Luft bei gewöhnlicher Temperatur abgeben kann, habe ich auf verschiedene Weise nachgewiesen. In ein 3 Literglas, welchem ich, um leichter die Versuchsobjecte hineinbringen und herausnehmen zu können, eine liegende und feste Stellung gab, wurde zunächst ganz dicht am Boden ein Porzellantiegel mit einigen Cubikcentimetern normaler Goldchloridlösung gestellt. Nachdem das Glas so 12 Tage im Dunkeln gestanden hatte, während welcher Zeit nicht die geringste Spur von blauen oder ähnlichen Streifen auf dem Porzellan hervortrat, wurde eine Porzellanschale mit blankem Quecksilber und darüber stehendem Wasser in den vorderen Theil desselben gebracht und das geschlossene Glas wieder ins Dunkele gestellt. Das Quecksilber wog 50 Grm. und seine Oberfläche hatte einen Durchmesser von 3 Cm., das Wasser wog 15 Grm. und stand über dem Quecksilber in einer Höhe von 1 Cm. Nach 3 Tagen war ein schwacher, bläulicher Ring auf dem Porzellan über der Goldlösung, da nämlich, wo die Flüssigkeit sich an der Tiegelwand aufwärts gekrümmt hatte, zu sehen. Dieser Ring nahm in der Folge gleichmässig zu, und als nach 14 Tagen bei dem Abschlusse des Versuchs der Tiegel herausgenommen und sein Inhalt näher untersucht wurde, waren auf der Flüssigkeit eine Menge ganz kleiner Goldhäutchen, aber bei richtiger Stellung des Auges direct sichtbar, und unter der Lupe konnte man auch die blaue Abscheidung als aus solchen bestehend erkennen, nachdem sie nachher durch etwas Wasser von den Tiegelwänden losgelöst wurde. — Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass, wenn es auch bei diesem und anderen ähnlichen Versuchen, die unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln angestellt sind, unbestreitbar ist, dass Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Wasserschicht von ganz ansehnlicher Höhe verdunsten kann, seine Flüchtigkeit doch unter diesen Umständen viel geringer ist, als bei directem Luftzutritt. Die bei einem solchen Versuche reducirte Goldmenge liegt deshalb auch weit unter dem Wägbaren, sie ist gewiss viel geringer als $^1/_{1000}$ Mgrm., denn sie erscheint sehr klein neben einem Quadratmillimeter Blattgold, dessen Gewicht doch nur 0,0028 Mgrm. beträgt.

Zusatz 1888. Es ist nach dem oben Mitgetheilten verständlich, dass der schwarze Natronniederschlag durch sehr langes Aufbewahren unter Wasser in einem offenen Becherglase gelb werden kann; während das Quecksilberoxydul sich in Oxyd umsetzt, verdunstet das freie Quecksilber. Dass solches geschehen kann, geht aus einem im vorigen Jahre abgeschlossenen Versuch hervor, bei welchem der Niederschlag unter Wasser in einem geschlossenen 3 Lit.-Glase in völliger Dunkelheit neben Goldchlorid 2 Jahre hindurch aufgestellt gewesen war.

Digitized by Google

früher, wurde ein Glasstreifen mit dem dünn ausgebreiteten Niederschlage in eine 3 Lit.-Flasche hineingehängt; diese

Die Reduction der Goldlösung hielt fortwährend mit dem Gelbwerden des Niederschlages gleichen Schritt.

3. Ich habe mich auch durch wiederholte Versuche davon überzeugt, dass die Zinnamalgambelegung der gewöhnlichen Spiegel, selbst wenn diese sehr alt sind, Quecksilberdämpfe abgiebt. Ich brachte in ein 3 Lit.-Glas ein ca. 70 Quadratcentim. grosses Stück eines neueren Spiegels und einen Porzellantiegel mit Goldchlorid. Ein paar Stunden danach waren schon auf dem Porzellan bläuliche Flecken vorhanden, und einige Tage nachher flossen goldglänzende Häutchen auf der Flüssigkeit herum. Bei einem andern, zweimal so grossen Stück eines sehr alten Spiegels war erst 24 Stunden nach dem Anfange des Versuchs ein schwacher bläulicher Rand auf dem Tiegel zu bemerken, er nahm aber wie gewöhnlich nach und nach zu, und als der Versuch nach 14 Tagen abgeschlossen wurde, war eine Menge kleiner Goldhäutchen auf der Lösung wahrzunehmen.

Für alle solche Versuche sind Porzellantiegel besser geeignet als Schalen, unter anderm auch deswegen, dass sie durch Ausglühen von möglichen Spuren organischer Substanz befreit werden können. Es wurden meist solche von 15 Ccm. Grösse verwendet. Auf ihren steilen blanken Seiten ist der blaue Farbenton auch sehr deutlich wahrzunehmen. — In solchen Fällen, wo nur eine schwache Reaction zu erwarten ist, muss das Reagens mittelst einer sorgfältig gereinigten Pipette aus der Aufbewahrungsflasche herausgenommen werden. Dasselbe direct aus der Flasche zu giessen, ist nicht zu rathen, da Staub und dergleichen sich leicht auf die Mündung der Flasche absetzen kann. Selbst bei Beobachtung dieser Massregel, und selbst wenn der Tiegel augenblicklich und allein in das Versuchsglas gebracht wird, kann man aber dennoch, allerdings seltener bei dem sauren als bei dem neutralen Goldsalze, nach 1 bis 2 Tagen einige ganz kleine Flocken, wie einen Punkt oder einen kleinen Fleck mitten auf der Oberfläche der Flüssigkeit finden. Ich kann die Ursache hierzu nicht bestimmt angeben, da ich aber nichts derartiges bei dem Reagens bemerkt habe, so lange es in der Aufbewahrungsflasche war, so vermuthe ich, dass Spuren von organischen Substanzen in der Luft daran Schuld sind, denn auch wenn die Gläser weit vom Laboratorium entfernt, im Garten mit Luft gefüllt wurden oder bei Verwendung des chlorwasserstoffsauren Salzes konnte sich dieser Fleck bilden. Eine blaue Ausscheidung, welche immer die Form ist, in welcher sich die Reaction der Quecksilberdämpfe zuerst bemerkbar macht, habe ich bei den vielen Versuchen, welche ich anstellte, um die Ursache der erwähnten Erscheinung zu erfahren, niemals beobachtet, und diese ist ausserdem so schwach und bleibt bei weiterem Stehen im Dunkeln stets so unverändert, dass sie

Digitized by Google

liess ich 10 Tage im Dunkeln und bei gewöhnlic
peratur stehen, fügte jetzt Goldchloridlösung hinzu
das Ganze unter denselben Umständen ruhig stel
zweiten Tage hatte sowohl die Bildung eines gelbe
als die Reduction der Goldlösung angefangen, u
20 Tagen war die ganze Menge des Niederschl
geworden, ganz als ob sie in der freien Luft geblie
Die Lösung wurde jetzt herausgespült, das über

zu Irrthümern bei den besprochenen Versuchen gar keine Ve
geben kann. Ich erwähne dieselbe wesentlich nur, damit a
miker, bei Wiederholung meiner Versuche, darauf aufmerksam
nicht etwa glauben sollen, dass sie meiner Aufmerksamkeit
wäre. Vorsichtiger Weise lässt man aber doch die Tieg
Goldlösung einige Tage allein im Versuchsglase im Dunke
ehe man die zu untersuchenden Objecte hineinbringt (s. z. B
Glasglocken und ähnliche Geräthschaften, wo organische
Dichtungsmaterial in Verwendung kommen, sind deswegen
Versuche nicht so zweckmässig wie Gläser mit eingeschliffene

Dass die erwähnten blauen Abscheidungen aus reducir
bestehen, ist schon S. 463, Anm. 2 nachgewiesen, und
daraus hervor, dass sie, wenn ihnen durch längeres Fort
Versuches Gelegenheit dazu geboten wird, dann bräunlichgell
und metallglänzend werden; doch erinnere ich daran, dass
durch Reduction einer Goldlösung mittelst schwefliger S
Oxalsäure in einer Porzellanschale auf derselben blaue Ab
erhalten kann. Dass sie blau sind, obgleich sie bei auffallend
gesehen werden, erkläre ich dadurch, dass man, so lange sie
ordentlich dünn sind, durch dieselben die weisse, helle Porze
sieht, und erst wenn sie dicht geworden sind, wird das A
das von ihnen zurückgeworfene gelbe Licht beeinflusst. Ich
wegen auch der Meinung, dass Gold nur blaues Licht durch
dass die grünliche Farbe, welche man sieht, wenn Blattgold
das Auge gehalten wird, dadurch bedingt ist, dass man g
Eindruck von den durchgelassenen blauen und den gelben
die von den dichteren Goldpartikeln reflectirt sind, erhält.

An dieser Stelle soll die Bemerkung Platz finden, d
Silbernitrat und Platinchloridlösungen Quecksilberda
der umgebenden Luft absorbiren und dadurch Abscheidung v
resp. Platin geben können. Ich brachte in ein 3 Lit.-G
Glasstreifen mit einem schwachen Quecksilberbeschlag u
Porzellantiegel mit der betreffenden Lösung. Nach 2 Stund
sich auf der Silberlösung kleine silberweisse und auf der Pla
platingraue Häutchen gebildet.

Goldchlorid mittelst Oxalsäure reducirt, und das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde wie gewöhnlich durch Erhitzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat in einem Reagircylinder geprüft, wodurch eine sehr schöne Quecksilberreaction, sowohl Beschlag als Tropfen, erhalten wurde.

Hierdurch zeigte sich ein Weg für die directe quantitative Bestimmung des freien Quecksilbers und dadurch für die Berechnung der zwei übrigen Bestandtheile, des Oxyds und des Oxyduls; denn Quecksilber und Quecksilberoxyd müssen, da sie ursprünglich als Quecksilberoxydulsalz vorhanden waren, in dem Gewichtsverhältnisse 200:216 vorhanden sein; die Menge des Oxyds kann also aus derjenigen des freien Metalls berechnet werden. Wenn man dann das Gewicht entweder des in Arbeit genommenen Niederschlages oder des gelben Restes (d. h. die ganze Menge des Quecksilberoxyds nach der Oxydation an der Luft) und das Quecksilber bestimmt hat, welches wiederum auf zweierlei Weise geschehen kann, nämlich entweder durch die Menge des reducirten Goldes, indem die Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$2\,AuCl_3 + 3\,Hg = 2\,Au + 3\,HgCl_2$$

erfolgt, oder direct in dem nach der Ausscheidung des Goldes erhaltenen Filtrat, so hat man alle für die Berechnung des Oxyduls nöthigen Werthe — alles unter der Voraussetzung, dass das Quecksilberoxydul nicht bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln zerlegt wird. Ich habe zwei solcher Analysen von Niederschlägen aus verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

A. Eine unbestimmte Menge des frischen, bloss ausgewaschenen Niederschlages wurde auf einem gewogenen Glasstreifen ausgestrichen und in die Flasche gebracht. Nachdem die Flasche einige Zeit wie gewöhnlich im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen gewesen war, wurde Goldchlorid zugegeben. Als der Niederschlag nach neuem Hinstellen gelb geworden war, wog er 0,085 Grm. Das reducirte Gold betrug 0,0108 Grm. Das überschüssige Goldchlorid wurde mit Oxalsäure gefällt.

Digitized by Google

abfiltrirt, und im Filtrate das Quecksilber mittelst H_2S als Sulfid gefällt. Dieses wog 0,0195 Grm., 0,0168 Grm. Quecksilber entsprechend, was mit der gefundenen Goldmenge gut übereinstimmt, indem

$$2\,Au : 3\,Hg = 394 : 600 = 0{,}0108 : 0{,}01645.$$

Wenn man das reducirte Gold der Berechnung zu Grunde legt, so erhält man die folgenden Zahlen:

Freies Quecksilber, 0,0108 Grm. Gold entsprechend	0,01645 Grm.	oder 16,6	%
Quecksilberoxyd, 0,01645 Grm. freien Quecksilbers entsprechend	0,0178 „	„ 18,0	„
Quecksilberoxydul, 0,085—0,0178 = 0,0672 Grm. Quecksilberoxyd entsprechend .	0,0647 „	„ 65,4	„
	0,09895 Grm.	100,00	%

Wird auf ähnliche Weise das direct gefundene Quecksilber der Berechnung zu Grunde gelegt, dann sind die Zahlen:

Freies Quecksilber	0,0168 Grm.	oder 16,9	%
Quecksilberoxyd, 0,0168 Grm. freien Quecksilbers entsprechend	0,0181 „	„ 18,2	„
Quecksilberoxydul, 0,085—0,0181 = 0,0669 Grm. Quecksilberoxyd entsprechend .	0,0644 „	„ 64,9	„
	0,0993 Grm.	100,00	%

Das ursprünglich unbekannte Gewicht des in Arbeit genommenen Niederschlages war also, dem Durchschnitte der beiden Bestimmungen zufolge, 0,0991 Grm. Der gelbe Rest, der durch Luftzutritt erhalten war und der 0,085 Grm. wog, betrug also 85,8 % (vergl. S. 455).

B. Um eine grössere Substanzmenge in Arbeit nehmen zu können, wurde der Niederschlag diesmal auf ein gewogenes Uhrglas gebracht. Ueber Schwefelsäure getrocknet, wog er 0,532 Grm. Ich liess denselben zuerst zur vorläufigen Oxydation einen Monat hindurch unter einer mit Wasser abgesperrten Glasglocke mit atmosphärischer Luft stehen; er nahm in dieser Zeit nicht unbeträchtlich an Gewicht zu, nämlich 0,01 Grm., und hätte wohl durch längeres Stehen noch mehr zugenommen. Darauf wurde das Uhrglas mit der Substanz auf einem Glasfusse in einer

Digitized by Google

3 Lit.-Flasche, deren Boden mit Goldchlorid bedeckt war, aufgestellt. Nach Verdunsten des Quecksilbers u. s. w., wozu 10 Wochen erforderlich waren, wog der gelbe Rest 0,494 Grm. = 92,9 % (vergl. S. 455); dieser wurde mit verdünnter, kalter Salzsäure geprüft und hinterliess nur 0,011 Grm. ungelösten Quecksilberchlorürs. Das reducirte Gold wog 0,0325 Grm. und das aus der Lösung gefällte Quecksilber betrug also 0,0487 Grm.

Wird das reducirte Gold der Berechnung zu Grunde gelegt, so erhält man:

Freies Quecksilber, 0,0325 Grm. Au entsprechend	0,0495	Grm. oder	9,3 %
Quecksilberoxyd, 0,0495 Grm. Hg entsprechend	0,0535	„ „	10,06 „
Quecksilberoxydul, 0,532—(0,0495+0,0535)	0,429	„ „	80,64 „
	0,532	Grm.	100,00 %

Indem man von dem direct bestimmten Quecksilber ausgeht, erhält man:

Freies Quecksilber	0,0487	Grm. oder	9,15 %
Quecksilberoxyd, 0,0487 Grm. Hg entspr.	0,0526	„ „	9,89 „
Quecksilberoxydul, 0,532—(0,0487+0,0526)	0,4307	„ „	80,96 „
	0,532	Grm.	100,00 %

Als Durchschnitt der beiden Berechnungen findet man also, dass das Quecksilberoxyd 9,98 %, das Quecksilberoxydul 80,80 % beträgt, was ganz gut damit übereinstimmt, dass der gelbe Rest 92,9 % betrug; denn den 80,80 Gewichtstheilen Quecksilberoxydul entsprechen 83,91 Gewichtstheile Oxyd, und 100 Theile des Niederschlages sollten also nach der Oxydation des Oxyduls und Verdunstung des freien Quecksilbers 83,91 + 9,98 = 93,89 Gewichtstheile Quecksilberoxyd geben. Das Mischungsverhältniss der Bestandtheile wird also annähernd gleich gefunden, sei es dass man bei der Berechnung wie hier von dem Gewicht des angewandten Niederschlages oder von der Menge des gelben Restes ausgeht.

Diese Analysen zeigen, was schon S. 455 angedeutet ist, dass die näheren Umstände, unter denen der Niederschlag gebildet wird, Einfluss auf das Mischungsverhältniss seiner Bestandtheile ausüben müssen. Dieses haben wohl

Digitized by Google

auch diejenigen Forscher gemeint, welche Methoden zur Darstellung des Quecksilberoxyduls angegeben haben, indem sie sich jedoch in dieser Hinsicht nur darauf stützten, dass der Niederschlag mehr oder weniger leicht durch Reibung Quecksilberkugeln geben konnte und mehr oder weniger löslich in Essigsäure und unlöslich in Salzsäure war. Solche Proben geben aber, was die quantitative Zusammensetzung betrifft, nur sehr wenig Auskunft; denn das Resultat hängt wesentlich davon ab, wie fein vertheilt das Quecksilber ist, und wie lange die betreffende Behandlung fortgesetzt wird. Durch dieselben kann man also nicht erwarten, zur Kenntniss der Umstände, welche die nähere Beschaffenheit des Niederschlages bestimmen, zu gelangen, und auch nicht zu erfahren, ob es überhaupt möglich ist, ein reines Quecksilberoxydul darzustellen. Dagegen erscheint es jetzt möglich, durch die oben angewiesenen Wege diese und mehrere andere Fragen, die Eigenschaften dieser Verbindung betreffend, zu beantworten. Von solchen hebe ich nur die noch offene Frage hervor, ob das Quecksilberoxydul ohne Zersetzung einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden kann, welche Frage nicht dadurch beantwortet ist, dass es, wie oben S. 455 nachgewiesen, bei dieser Temperatur höher oxydirt werden kann, denn es ist ja die Möglichkeit vorhanden, dass ein Theil desselben zersetzt, ein anderer Theil dagegen oxydirt wird.[1]) Dieses ist auch in der That der Fall; denn der gelbe Rest, das Oxyd, welches der Natronniederschlag giebt, wenn er im Dunkeln bei 100° der Luft ausgesetzt wird, ist kleiner, als wenn die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Ich habe nicht wenige Versuche hierüber mit Niederschlägen von verschiedenen Darstellungen auf die Weise ausgeführt, dass ich einen Theil des Präparates, auf einer Glasplatte dünn ausgestrichen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen, im Dunkeln bei Zimmertemperatur zur Oxydation liegen liess, während ein

[1]) Dafür, dass eine Zersetzung und eine Oxydation bei demselben Stoffe gleichzeitig stattfinden können, giebt uns das Kaliumchlorat ein wohlbekanntes Beispiel; beim Schmelzen desselben zersetzt sich ein Theil in Chlorkalium und Sauerstoff, während ein anderer Theil durch Oxydation in Hyperchlorat übergeht.

Digitized by Google

anderer Theil desselben Niederschlags bei 100° behandelt wurde, bis jeder Theil ganz gelb und die Gewichte constant geworden waren, was, wie früher erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 100° dagegen ziemlich schnell geht (S. 450 und 455). Das Resultat war immer insofern das gleiche, als das gelbe bei 100° erhaltene Residuum kleiner, als das bei Zimmertemperatur erhaltene war, und, was ich wieder hervorheben muss, mehr betrug, als wenn die ganze Menge des Quecksilberoxyduls zersetzt gewesen wäre, also mehr als 51,9 % (S. 455). So gab z. B. ein aus salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Zusatz von überschüssigem Natronhydrat dargestellter Niederschlag nach 24 stündigem Stehen bei 100° 60,1 % des gelben Produktes, dagegen bei 2 monatlichem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur 71,3 %, und dieser letzte Rest wurde, als er nach dem Wägen 24 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt wurde, nur auf 70,4 % reducirt. Die übrigen Versuche ergaben dasselbe, nur mit einem anderen, bald grösseren, bald kleineren Unterschiede zwischen den gefundenen Procenten, indem die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Niederschläge hier zur Geltung kommen müssen. Alles dieses zeigt deutlich, dass der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur eine solche Veränderung erleidet, dass Wärme danach keinen so grossen Einfluss wie auf den frischen Niederschlag ausübt, d. h. die Oxydation findet in grösserem Umfange als bei 100° statt, und wie wir geschlossen haben, dass nicht alles Quecksilberoxydul bei 100° zersetzt wird, da der gelbe Rest in diesem Falle nicht über 51,9 % betragen könnte, so müssen wir andererseits auch schliessen, dass ein Theil desselben zersetzt wird; denn sonst müsste der gelbe, bei 100° erhaltene Rest ebenso gross, als der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene, sein.

Aus den obigen Mittheilungen ergiebt sich folgendes:

1. Der Natronniederschlag der Quecksilberoxydulsalze ist nicht ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd allein (Guibourt), sondern er besteht ursprünglich aus Quecksilberoxydul, Quecksilber und Quecksilberoxyd. Das

Digitized by Google

Mischungsverhältniss ist ein sehr verschiedenes. E
gegen 81% Quecksilberoxydul in demselben gefunde

2. Besagter Niederschlag wird, wenn er der a
rischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausges
sowohl im Lichte als im Dunkeln oxydirt, indem d
silberoxydul in Quecksilberoxyd übergeht. In ab
Luft behält er dabei seine ursprüngliche dunkle F
das darin enthaltene Quecksilber, welches nicht v
kann, die helle Farbe des Quecksilberoxyds deckt.
gehindertem Zutritt der Luft wird er dagegen gel
das freie Quecksilber verdunstet. — Sowohl die O
als die Verdunstung schreitet bei gewöhnlicher Te
nur langsam vorwärts. — In einer abgesperrten L
vermag der feuchte Niederschlag beinahe die gan
des vorhandenen Sauerstoffs zu absorbiren.

3. Bei 100° schreiten die erwähnten Aer
schneller vorwärts; bei dieser Temperatur und frei
zutritt wird deshalb der Niederschlag bald gelb. I
Rest ist hier kleiner als unter obigen Bedingunge
Theil des Quecksilberoxyduls zerlegt, ein ande
oxydirt wird.

4. Das in dem Niederschlage enthaltene frei
silber kann quantitativ mittelst Goldchlorid auf
unter 8 angedeutete Weise bestimmt werden. Die
der beiden anderen Bestandtheile sind dann durch Be
leicht zu finden.

5. Flüssiges Quecksilber kann eine so bedeuten
Quecksilberoxyd aufnehmen, dass eine salbenähnl
schung entsteht. Es vermag gleichfalls andere
schwere Metalloxyde aufzunehmen. Dass gewöhnlich
silber an der Luft matt wird, braucht nicht der Ei
des Sauerstoffs auf gelöste fremde Metalle zugesch
werden.

6. In dem fein zertheilten Zustande, worin da
silber in diesen Niederschlägen vorhanden ist, er
bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation an

7. Bei gewöhnlicher Temperatur vermag ei
sperrte Luftmenge nur einen sehr geringen Theil d

Digitized by Google

Menge Quecksilberdämpfe aufzunehmen, welche nach anderen Bestimmungen der Sättigungscapacität derselben entsprechen sollte.

8. Quecksilberdämpfe werden leicht von Goldchlorid absorbirt, und reduciren das Gold aus demselben [4]). Die Reaction ist so fein, dass die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur auf diese Weise innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden kann. Dadurch ist u. a. auch die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei —8° und unter Wasser nachgewiesen worden.

Quecksilberdämpfe reduciren ebenfalls Silbernitrat und Platinchlorid.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

II. Abhandlung.

Ueber Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure und ihre Derivate;

von

Th. Curtius und Franz Koch.

Chlorhydrate der Asparaginsäureäther.

Die salzsauren Aether der leicht zugänglichen Asparaginsäure[1]) sind leider nur schwierig in reinem Zustande zu gewinnen. Die doppelt alkylirte Säure, welche man durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure erhält, giebt allein beständige Diazoverbindungen. Die Verbindungen sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Asparaginsäurediäthyläther-Chlorhydrat

$$\begin{matrix} CHNH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix} \cdot HCl.$$

Sternförmig gruppirte Nädelchen aus Alkohol, welche bei 95° erweichen. Zerfliesst an der Luft.

[1]) Curtius u. Koch: Ber. 18, 1294; Koch: Inauguraldissertat., Klausenburg 1885.

Digitized by Google

0,4759 Grm. gaben 0,3133 Grm. AgCl + 0,0020 Grm. Ag = 0,315957 Grm. HgCl; entspr. 0,7816 Grm. Cl.

Ber. auf $C_6H_{16}NO_4Cl$:		Gefunden:
Cl = 35,5	15,74 % Cl	16,43 % Cl.

Asparaginsäuredimethyläther-Chlorhydrat. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, hygroskopischen Prismen, welche nicht ganz rein erhalten werden konnten.

Asparaginsäuremonoäthyläther-Chlorhydrat

$$\begin{matrix} CHNH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2H \end{matrix} \cdot HCl.$$

Wird bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Asparaginsäure erhalten. Lange, farblose Nadeln, welche bei 199°—200° schmelzen.

0,2704 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 20° und 766 Mm. 19 Ccm. N; entspr. 0,02041 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_{12}NO_4Cl$:		Gefunden:
N = 14	7,087 % N	7,55 % N.

Asparaginsäuremonoäthyläther-Halbchlorhydrat $\begin{matrix} CHNH_2CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2H \end{matrix} + {}^1/_2$ HCl ist das einzige salzsaure Salz eines Asparaginsäureäthers, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol keine Veränderung zu erleiden scheint. Man erhält es, wenn man den unreinen salzsauren Diäthyläther mit wenig kohlensaurem Natron versetzt. Lange Prismen, welche bei 180°—181° schmelzen.

0,8213 Grm. gaben 0,34997 Grm. AgCl; entspr. 0,08658 Grm. Cl.

0,1072 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 713 Mm. 8 Cem. N; entspr. 0,008480 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1606 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,2363 Grm. CO_2 und 0,0896 Grm. H_2O; entspr. 0,06445 Grm. C u. 0,009954 Grm. H.

Ber. auf $(C_6H_{11}NO_4)_2HCl$:			Gefunden:
C_{12} = 144	40,16 %	C	40,14 % C
H_{23} = 23	6,41 „	H	6,20 „ H
N_2 = 28	7,81 „	H	7,91 „ N
O_2 = 128	35,72 „	O	35,21 „ O
Cl = 35,5	9,90 „	Cl	10,54 „ Cl
M = 358,5	100,00 %		100,00 %

Digitized by Google

Diazobernsteinsäure und Diazosuccinaminsäure.

Diazobernsteinsäureäther[1] $\begin{matrix} CN_2CO_2 . R \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix}$

Zur Darstellung des Diazobernsteinsäureäthers wurde das Rohprodukt verwandt, welches man erhält, wenn man die mit Salzsäuregas gesättigte, alkoholische Lösung der Asparaginsäureäther auf dem Wasserbade eindampft und den zurückbleibenden Syrup 3 bis 4 Wochen[2] über Aetzkali stehen lässt. Die Lösung des Diäthyläthers erstarrt bald zu einer sich fettig anfühlenden Masse von kugelförmig gestalteten Nadelbüscheln; der Dimethyläther erhärtet erst nach längerer Zeit zu einem Gemenge nadelförmiger Krystalle. Eine Probe dieser Verbindungen darf in Eiswasser gelöst auf Zusatz von Natriumnitrit keine wesentliche Gasentwicklung zeigen. Man verfährt ganz wie bei der ausführlich mitgetheilten Darstellung des Diazoessigäthers.[3] Das restirende dunkelgelbe Oel wird durch getrocknete, auf 30°—40° erwärmte Luft schliesslich gänzlich von Aether befreit.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, eine Methode aufzufinden, um Diazobernsteinsäureäther aus diesen Rohprodukten in reinem Zustande darzustellen. Der rohe Methyl- und Aethyläther bildet ein neutral reagirendes, dunkelcitronengelbes Oel, ersterer von schwachem, letzterer von stärkerem, angenehm ätherischem Geruche. Mit Wasserdämpfen sind diese Aether nur partiell unzersetzt flüchtig.

Die Ausbeute an Diazobernsteinsäureäther aus den oben beschriebenen Asparaginsäurederivaten beträgt bis zu 50% der Theorie. Kaum mehr als $^3/_4$ des Rohproduktes besteht nach wiederholt ausgeführten Stickstoffbestimmungen auf nassem Wege[4] aus Diazobernsteinsäureäther. Die verunrei-

[1] Curtius u. Koch: Ber. 18, 1294.

[2] Lässt man diesen Syrup sehr lange über Kali stehen, so zersetzen sich die Aether wieder unter Bildung von Produkten, welche nur noch sehr wenig Diazoverbindung geben.

[3] Dies. Journ. [2] 38, 401 u. folg.

[4] Das. S. 417.

Digitized by Google

nigenden Bestandtheile sind Fumarsäureäther (daneben wahrscheinlich Aepfelsäureäther), Alkohol und Azinbernsteinsäureäther.[1]) Man kann rohen Diazobernsteinsäureäther nicht lange unverändert aufbewahren. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt er sich sehr schnell.

Da die Aether der Diazobernsteinsäure nicht analysirt werden konnten, wurden dieselben, analog der Bildung von Diazoacetamid aus Diazoessigäther, mittelst wässrigen Ammoniaks in die leicht rein zu erhaltenden, vortrefflich charakterisirten Diazosuccinaminsäureäther übergeführt. Hierdurch, wie durch die später zu beschreibende Ueberführung von Diazobernsteinsäure durch reducirende Mittel in Asparaginsäure und Ammoniak wird zur Genüge bewiesen, dass dem Diazobernsteinsäureäther die Zusammensetzung $\begin{matrix} CN_2CO_2.R \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix}$ in der That zukommt, derselbe also analog der Bildung von Diazoessigäther ebenfalls durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus dem Nitrit des Asparaginsäureäthers entsteht.

Diazosuccinaminsäureäther $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix}$.

Diese Körper entstehen durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther, indem in letzterem ein Oxäthyl durch Amid ersetzt wird.

Darstellung. Diazobernsteinsäureäther wird, mit dem zweifachen Volumen concentrirtesten wässrigen Ammoniaks überschichtet, in einer verschlossenen Flasche eine Woche der Winterkälte ausgesetzt.

Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach dieser Zeit zu einem dichten Brei von gelben Blättchen (Diazosuccinaminsäureäther), welcher je nach der Reinheit der angewandten Substanz mit wenig oder mehr von einem braunen, sandigen Pulver (Fumaramid) untermischt ist. Man kocht die abgepresste Masse wiederholt mit Aether aus, wobei alle Diazo-

[1]) Siehe die später folgende Abhandlung über das Hydrazin.

Digitized by Google

verbindung in Lösung geht. Durch oftmaliges Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether gewinnt man eine weitere Menge Diazosuccinaminsäureäther, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sofort rein zurückbleibt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt im Vacuum ebenfalls noch Diazosuccinaminsäureäther in grossen Tafeln aus. — Die Ausbeute an Aethyläther betrug bis zu 40%.

Die Aether der Diazosuccinaminsäure sind gelbe, neutral reagirende Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, welche unter Gasentwicklung schmelzen, bei raschem Erhitzen jedoch verpuffen. Sie werden ziemlich schwierig von kaltem, leichter von kochendem Aether aufgenommen. In Eiswasser sind sie ziemlich schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und können daraus unzersetzt umkrystallisirt werden.

Diazosuccinaminsäureäther wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

Diazosuccinaminsäuremethyläther $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2CH_3 \end{matrix}$.

Krystallisirt aus Aether oder Alkohol in mehr als zollangen, goldgelben Prismen, welche bei 84° schmelzen.

0,1507 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,21145 Grm. CO_2 und 0,0648 Grm. H_2O; entspr. 0,05766 Grm. C und 0,007199 Grm. H.

0,1104 Grm. gaben bei 21° und 721 Mm. 27,5 Ccm. N, entspr. 0,02966 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_5H_7N_3O_3$:		Gefunden:
C_5 = 60	38,22 % C	38,26 % C
H_7 = 7	4,45 „ H	4,77 „ H
N_3 = 42	26,76 „ N	26,86 „ N
O_3 = 43	30,57 „ O	30,11 „ O
M = 157	100,00 %	100,00 %

Diazosuccinaminsäureäthyläther $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$.

Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Prismen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und bei 110°—112° unter Gasentwicklung schmelzen.

Digitized by Google

1. 0,0918 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 8° und 722 Mm. 20,0 Ccm. N; entspr. 0,02294 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1336 Grm. gaben bei 11° und 726 Mm. 28,4 Ccm. N; entspr. 0,0326 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2030 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3142 Grm. CO_2 und 0,0940 Grm. H_2O; entspr. 0,08569 Grm. C und 0,01044 Grm. H.

	Berechnet auf: $C_6H_9N_3O_3$		Gefunden: 2.	1.
C_6 =	72	42,10 % C	42,21 % C	—
H_9 =	9	5,26 „ H	5,14 „ H	—
N_3 =	42	24,57 „ N	24,41 „ N	24,99 % N
O_3 =	48	28,07 „ O	28,24 „ O	—
M =	171	100,00 %	100,00 %	—

Der Diazostickstoff der Verbindung wurde durch Kochen mit verdünntem HCl nach dem früher gegebenen Verfahren[1]) bestimmt.

0,1430 Grm. gaben bei 13° und 702 Mm. 20,4 Ccm. N; entspr. 0,02224 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_6H_9N_3O_3$:	Gefunden:
N_2 = 28 16,38 % N	15,55 % N.

Diazobernsteinsäureäther und Wasser.[2])

Man durfte analog der Bildung von Glycolsäure aus Diazoessigsäure erwarten, dass Aepfelsäure entsteht, wenn man Diazobernsteinsäureäther mit Wasser kocht. In der That bildet sich aber wesentlich Fumarsäureäther, indem an Stelle des Stickstoffs kein Wasser aufgenommen wird. Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CN_2CO_2.R \\ | \\ CH_2CO_2.R \end{matrix} + H_2O = C_2H_2 \begin{cases} CO_2.R \\ CO_2.R \end{cases} + N_2 + H_2O.$$

Diazobernsteinsäureäther wird durch kaltes Wasser nicht verändert. Kocht man den Methyläther mit Wasser anhaltend am Rückflusskühler, so entweicht lebhaft Stickstoff, und die entfärbte Flüssigkeit ist nach dem Erkalten mit glänzenden, farblosen Prismen erfüllt. Der Körper ist Fumarsäuredimethyläther $C_2H_2 \begin{cases} CO_2CH_3 \\ CO_2CH_3 \end{cases}$. Er wurde

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 417 u. folg.

[2]) Curtius u. Koch: Ber. 18, 1296.

Digitized by Google

mit Wasserdampf übergetrieben und mittelst Aether dem Wasser leicht entzogen. Aus Aether krystallisirte die Verbindung in grossen dreieckigen Tafeln, oder in feinen Prismen, welche bei 101°—102° schmolzen.

Den bekannten Eigenschaften des Körpers[1]) kann noch diejenige hinzugefügt werden, dass der mit Wasserdämpfen verflüchtigte, nicht unangenehm, schwach aromatisch riechende Aether schmerzhafte, rothe Anschwellungen an Augenlidern, Stirn und Nase erzeugt.

0,2900 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5313 Grm. CO_2 und 0,14525 Grm. H_2O; entspr. 0,1449 Grm. C und 0,01614 Grm. H.

Ber. auf $C_6H_8O_4$:		Gefunden:
$C_6 = 72$	50,00 % C	49,96 % C
$H_8 = 8$	5,55 „ H	5,56 „ H
$O_4 = 64$	44,45 „ O	44,48 „ O
$M = 144$	100,00 %	100,00 %

Lässt man den Aether mit starkem wässrigem Ammoniak überschichtet stehen, so geht er rasch in Fumaramid $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$ über, welches sich als sandiges, schwer lösliches Pulver abscheidet.

Fumaramid krystallisirt bei langsamer Abkühlung aus siedendem Wasser in kleinen, weissen Nadelbüscheln, welche bei 232° sich unter Schwärzung zersetzen.

0,2059 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,31875 Grm. CO_2 und 0,0941 Grm. H_2O; entspr. 0,08692 Grm. C und 0,01046 Grm. H.

0,1992 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 11° und 722 Mm. 44,8 Ccm. N; entspr. 0,05072 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_4H_6N_2O_2$:		Gefunden:
$C_4 = 48$	42,10 % C	42,21 % C
$H_6 = 6$	5,26 „ H	5,08 „ H
$N_2 = 28$	24,57 „ N	25,45 „ N
$O_2 = 32$	28,07 „ N	27,25 „ O
$M = 114$	100,00 %	100,00 %

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Zersetzung von Diazobernsteinsäure, in welcher die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind,

[1]) Anschütz: Ber. 12, 2282.

Digitized by Google

Fumarsäure und nicht Maleïnsäure entsteht. Bei der Leichtigkeit, mit welcher jene Verbindungen ineinander übergehen, ist die Entstehung von Fumarsäure aus Diazobernsteinsäure allerdings nicht für die Formulirung der ersteren von Bedeutung.

Wir vermuthen, dass neben Fumarsäure partiell auch Aepfelsäure aus Diazobernsteinsäure durch Kochen mit Wasser entsteht. Die Zersetzungserscheinungen konnten nicht an ganz reiner Substanz beobachtet werden, aber es wurde stets weniger Fumarsäure erhalten, als man hätte erwarten sollen. Aus den syrupösen Bestandtheilen der Mutterlauge wurde Aepfelsäure noch nicht isolirt, wohl aber unsymmetrischer Azinbernsteinsäureäther.[1])

Diazosuccinaminsäureäther und Wasser.

Wasser wirkt auf Diazosuccinaminsäureäther unter Bildung von Malaminsäureäther, resp. freier Malaminsäure neben Fumaraminsäureäther ein. Beim Austritt des Stickstoffs wird also, wie bei der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigäther, Wasser aufgenommen. Bei der Zersetzung des Diazobernsteinsäureäthers haben wir wie gesagt neben Fumarsäureäther Aepfelsäureäther nicht isoliren können. Der Process vollzieht sich nach den Gleichungen:

I. $$\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH(OH)CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix} + N_2.$$

Malaminsäureäther.

II. $$\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2 . R \end{matrix} + H_2O = C_2H_2 \begin{cases} CONH_2 \\ CO_2 . R \end{cases} + N_2 + H_2O.$$

Fumaraminsäureäther.

Die Zersetzung wurde in folgender Weise herbeigeführt. Reiner, krystallisirter Diazosuccinaminsäureäther wird in möglichst wenig Wasser gelöst und, da dieser Körper selbst durch siedendes Wasser nicht zersetzt wird, der Beginn der Stickstoffentwicklung durch Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure eingeleitet. Die Reaction geht hierauf spontan

[1]) Siehe Anm. 1 Seite 475.

Digitized by Google

abfiltrirt, die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt, und die klare Lösung alsdann im Vacuum eingedunstet. Zunächst krystallisiren die schwerer löslichen Verbindungen der Fumaraminsäure, dann Malaminsäureäther, resp. freie Malaminsäure aus.

Bei der Zersetzung der Aethylverbindungen wurde vorwiegend Malaminsäure erhalten.

Malaminsäure $\begin{matrix} CH(OH)CONH_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$. Die mit Baryt von Schwefelsäure befreite Lösung des zersetzten Diazosuccinaminsäureäthyläthers hinterliess beim Eindampfen im Vacuum einen Syrup, welcher erst auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure theilweise krystallinisch erstarrte. Die von der Mutterlauge abgesaugte Verbindung erwies sich als freie Malaminsäure, entstanden durch Verseifung entweder in Folge des Zusatzes von Schwefelsäure oder durch das Barytwasser. Die abgesaugte Mutterlauge enthielt sehr wahrscheinlich noch viel von dem nicht verseiften und offenbar sehr schwierig krystallisirenden Malaminsäureäthyläther. Die Säure wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,2065 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,2740 Grm. CO_2 und 0,1040 Grm. H_2O; entspr. 0,07478 Grm. C und 0,01155 Grm. H.

2. 0,1370 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1815 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O; entspr. 0,0495 Grm. C und 0,007499 Grm. H.

0,1515 Grm. gaben mit CuO verbrannt 14 Ccm. N bei 14° und 734 Mm.; entspr. 0,0159 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $\begin{matrix} CH(OH)CONH_2 \\ \vert \\ CH_2CO_2H \end{matrix}$:		Gefunden: 1.	2.
C_4 =	48	36,08 % C	36,18 % C	36,13 % C
H_7 =	7	5,26 „ H	5,59 „ H	5,47 „ H
N =	14	10,52 „ N	—	10,50 „ N
O_4 =	64	48,14 „ O	—	47,90 „ O
M =	133	100,00 %	—	100,00 %

Malaminsäure krystallisirt in kurzen, dicken, farblosen Prismen, welche bei 146° schmelzen. Der Körper reagirt

Digitized by Google

lebhaft sauer und verbindet sich nicht mehr mit Schwefelsäure. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Beim Eindampfen des mit Wasser zersetzten Diazosuccinaminsäuremethyläthers schied sich zunächst Fumaraminsäuremethyläther in Blättchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die sehr geringe Substanz reichte nicht zu einer vollständigen Analyse aus.

0,0495 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0840 Grm. CO_2; entspr. 0,62291 Grm. C.

Ber. auf $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CO_2CH_3\end{cases}$:	Gefunden:
46,51 % C	46,28 % C.

Um zu beweisen, dass die Substanz wirklich Fumaraminsäuremethyläther war, wurde der Rest der Verbindung in Fumaramid übergeführt. Nach dem Auflösen des Aethers in wässrigem Ammoniak schied sich nach wenig Augenblicken Fumaramid als schweres, unlösliches Pulver ab. Die Eigenschaften der gut charakterisirten Verbindung wurden schon weiter oben angegeben.

0,0425 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 745 Mm. 9,3 Ccm. N; entspr. 0,01042 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$:	Gefunden:
24,57 % N	24,53 % N.

Fumaraminsäuremethyläther $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CO_2CH_3\end{cases}$ krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Tafeln, welche bei 160°—162° unzersetzt schmelzen und im Rohr erhitzt unzersetzt sublimiren. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Die vom Fumaraminsäuremethyläther abfiltrirte Mutterlauge erstarrte erst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum zu einem krystallinischen Brei, welcher, abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sich als Malaminsäuremethyläther erwies. Aus dem letzten Reste der Mutterlaugen schied sich dann ein Gemisch von freier Malaminsäure und Malaminsäuremethyläther aus, wie man

Digitized by Google

aus dem zwischen 90° und 146° liegenden Schmelzpunkt und der sauren Reaction des Produktes schliessen konnte.

Malaminsäuremethyläther $\begin{matrix}CH(OH)CONH_2\\|\\CH_2COOCH_3\end{matrix}$.

0,1345 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2000 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O; entspr. 0,05454 Grm. C und 0,0085 Grm. H.

0,0735 Grm. gaben bei 16° und 747 Mm. 6,2 Ccm. N; entspr. 0,007104 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\begin{matrix}CH(OH)CONH_2\\|\\CH_2COOCH_3\end{matrix}$:		Gefunden:
$C_5 = 60$	40,83 % C	40,58 % C
$H_9 = 9$	6,12 „ H	6,32 „ H
$N = 14$	9,52 „ N	9,66 „ N
$O_4 = 64$	43,53 „ O	43,44 „ O
$M = 147$	100,00 %	100,00 %

Der Körper krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, welche bei 105° schmelzen, und in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind.

Diazosuccinaminsäureäther und organische Säuren.

Wie durch die Einwirkung von organischen Säuren auf Diazoessigäther acidylirte Glycolsäureäther entstehen[1]), so bilden sich durch die Einwirkung derselben Agentien auf die Derivate der Diazobernsteinsäure acidylirte Aepfelsäuren. Der Process vollzieht sich, wenn R „Acetyl" oder „Benzoyl" bezeichnet, nach der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\C = N_2\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} + R.OH = \begin{matrix}COOH\\|\\C\langle{}^{H}_{O.R}\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} + N_2.$$

Durch Einwirkung organischer Säuren auf Diazobernsteinsäure und ihre Abkömmlinge entstehen keine Derivate der Fumarsäure, wie bei der Einwirkung von Wasser auf dieselben Verbindungen.

Diazosuccinaminsäureäthyläther und Benzoësäure. — Benzoësäure und Diazosuccinaminsäureäthyläther wirken bei 140°—150° unter lebhafter Stickstoffentwicklung

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 426.

Digitized by Google

aufeinander ein. Der röthlich gefärbte, zähflüssig wurde durch Aether aufgenommen, mit Soda und die ätherische Lösung langsam verdunstet. bleibende Krystallbrei wurde abgesaugt und umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Ver beträchtlich. Die Analyse ergab die erwartete setzung eines Benzoylmalaminsäureäthyläth

1. 0,207 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,105 entspr. 0,01176 Grm H.

2. 0,163 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3496 G 0,086 Grm. H_2O; entspr. 0,09535 Grm. C und 0,009554 (

0,4083 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° 20 Ccm. N; entspr. 0,02291 Grm. N bei 0° und 76

$CH(OC_6H_5CO)CONH_2$

Ber. auf $CH_2CO_2C_2H_5$:		Gefun 1.
$C_{13} = 156$	58,87 % C	—
$H_{15} = 15$	5,66 „ H	5,68 % H
$N = 14$	5,28 „ N	—
$O_5 = 60$	30,19 „ O	—
$M = 265$	100,00 %	—

Benzoylmalaminsäureäthyläther

$$CH(OC_6H_5CO)CONH_2$$
$$|$$
$$CH_2CO_2C_2H_5$$

krystallisirt aus Aether in schön ausgebildeten, farbl basischen Krystallen von den scheinbaren Formen e boëders, welche bei 96°—97° schmelzen. Der A Wasser ziemlich leicht löslich, desgleichen in Aethe hol. Er reagirt neutral, hat aber noch schwach basi schaften. Er löst sich in kalter, concentrirter Sal das chlorwasserstoffsaure Salz wird aber durch Wasser schon wieder in seine Bestandtheile ze gleichzeitiger partieller Abspaltung von Benzoësä

Benzoylmalaminsäuremethyläther wi wie der Aethyläther gewonnen. Er bildet farblo reagirende Krystalle, welche bei 78°—80° schme Aether leicht löslich sind.

Kochender Eisessig wirkt ebenfalls unter von Stickstoff lebhaft auf Diazosuccinaminsäur

Die entstehenden Derivate der Acetylmalaminsäure konnten bei der geringen Menge von Substanz, welche zu diesen Versuchen zur Verfügung stand, nicht isolirt werden.

Diazosuccinaminsäure und Halogene.

Diazosuccinaminsäureäthyläther und Jod. — Durch Vereinigung beider Körper entsteht unter Stickstoffentwicklung Dijodsuccinaminsäureäther.[1]). Da Diazobernsteinsäure unzweifelhaft die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden enthält, weil sie aus Asparaginsäure entsteht und bei der Reduction (siehe später) wieder Ammoniak und Asparaginsäure bildet, so liegt hier ein Derivat der unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure vor.

$$\begin{array}{l} CN_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2 \,.\, R \end{array} + J_2 = \begin{array}{l} CJ_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2 \,.\, R \end{array} + N_2.$$

Diazosuccinaminsäureäther — unsymm. Dijodsuccinaminsäureäther.

Wir haben diesen interessanten Körper noch nicht direct mit dem entsprechenden, noch unbekannten symmetrischen Derivat der Bernsteinsäure vergleichen können.

Zur Darstellung trägt man so lange Jod in eine ätherische (nicht alkoholische) Lösung von Diazosuccinaminsäureäther ein, bis unter Entfärbung der Flüssigkeit kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Der in Aether schwer lösliche Körper scheidet sich sofort aus und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten.

Die Reaction verläuft ebenso wie beim Diazoessigäther und Diazoacetamid quantitativ. Der Stickstoffgehalt des Diazosuccinaminsäureäthers lässt sich mit einer Jodlösung annähernd titriren.[2])

Versuche, den rohen Diazobernsteinsäureäther mit Jod zu titriren, führten dagegen zu keinem Resultate, weil der Farbenumschlag in Folge der Verunreinigungen nicht beobachtet werden kann.

---

[1]) Koch: Tanúlmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekről, kolozsvártt 1885.

[2]) Vergl. die analogen Versuche. Dies. Journ. [2] 38, 422.

Digitized by Google

Dijodsuccinaminsäureäthyläther $\begin{matrix} CJ_2CONH_2 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ bildet lange, fast weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 110° sich dunkelorange färben, bei 128° erweichen und bei 134° gänzlich geschmolzen sind. Erst durch Erhitzen auf 150° entweichen Joddämpfe. Ein Präparat dieses Körpers besass die merkwürdige Eigenschaft, beim Aufbewahren im Dunkeln sehr rasch braun zu werden und sich am Lichte nach kurzer Zeit wieder vollständig zu entfärben.

Es gelang nicht, aus diesem Körper mittelst Silberoxyds die interessante Ketonsäure $\begin{matrix} COCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$ darzustellen.

1. 0,1933 Grm. gaben, mit Bleichromat, CuO und Silber verbrannt, 0,1267 Grm. CO_2 und 0,0402 Grm. H_2O; entspr. 0,03455 Grm. C und 0,004466 Grm. H.

2. 0,1383 Grm. gaben ebenso verbrannt 0,0265 Grm. H_2O; entspr. 0,002944 Grm. H.

1. 0,210 Grm. gaben ebenso verbrannt bei 21° und 715 Mm. 7.2 Ccm. N; entspr. 0,007690 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

1. 0,1312 Grm. gaben nach Carius 0,1552 Grm. AgJ; entspr. 0,08387 Grm. J.

Ber. auf $C_6H_9NO_3J_2$:		Gefunden:	
		1.	2.
C_6 = 72	18,13 % C	17,88 % C	—
H_9 = 9	2,26 „ H	2,27 „ H	2,12 % H
N = 14	3,52 „ N	3,66 „ N	—
O_3 = 48	12,11 „ O	12,32 „ O	—
J_2 = 254	63,98 „ J	63,87 „ J	—
M = 397	100,00 %	100,00 %	—

Unsymmetrischer Dibromsuccinaminsäureäthyl- und Methyläther, auf analoge Weise, wie die Jodverbindung dargestellt, sind gelbliche Oele, welche bei —10° noch nicht fest werden.

Reduction der Diazobernsteinsäure.

Das Rohprodukt der Einwirkung von Natriumnitrit auf Asparaginsäurediäthylätherchlorhydrat wurde genau ebenso wie Diazoessigäther[1]) mittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt. Nach der Abscheidung des Platinsalmiaks:

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 440.

Digitized by Google

Ber. auf $PtCl_6(NH_4)_2$:		Gefunden:
Pt = 196,7	44,14 % Pt	44,00 % Pt

und dem Entfernen von überschüssigem Platin mit Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat zunächst mit Barytwasser gekocht, um den Aether der Asparaginsäure vollständig zu verseifen, durch Kohlensäure überschüssiges Baryum entfernt und hierauf so lange Kupfersulfatlösung zugesetzt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr gefällt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Einengen asparaginsaures Kupfer in warzenförmigen, ultramarinblauen Massen aus. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es nur schwer löslich ist, in himmelblauen Nadelbüscheln gewonnen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch drei Moleküle Krystallwasser besitzen. Letzteres entweicht erst über 140° vollständig; gegen 150° zersetzte sich die Substanz.

0,3505 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 145° erhitzt 0,0810 Grm. H_2O ab und lieferten nach dem Glühen 0,1107 Grm. CuO; entspr. 0,08824 Grm. Cu.

Ber. auf $CHNH_2CO_2 \diagdown \diagup CH_2CO_2 > Cu + 3H_2O$:		Gefunden:
Cu = 63	25,40 % Cu	25,18 % Cu
$3H_2O$ = 54	21,77 „ H_2O	23,11 „ H_2O.

Ritthausen[1]) hat ein Kupfersalz der Asparaginsäure mit $4^1/_2$ Molekül Krystallwasser erhalten.

Die Hauptmenge der gewonnenen Kupferverbindung wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, und die in kleinen Täfelchen sich ausscheidende Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung der Asparaginsäure. Die Krystalle der auf diesem Wege erhaltenen Säure schienen in Wasser nicht unerheblich löslicher zu sein, als diejenigen der aus Asparagin dargestellten Asparaginsäure. Genauere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

---

[1]) Ritthausen: dies. Journ. **107**, 268.

Digitized by Google

0,1488 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1955 G
0,0720 Grm. H_2O; entspr. 0,05331 Grm. C und 0,007998
0,1304 Grm. gaben bei 18° und 725 Mm. 12,4 Ccm
0,01248 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\begin{matrix}CHNH_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}$:		Gefunden:
$C_4 = 48$	36,08 % C	35,82 % C
$H_7 = 7$	5,26 „ H	5,37 „ H
$N = 14$	10,46 „ N	10,52 „ N
$O_4 = 64$	48,20 „ O	48,29 „ O
$M = 133$	100,00 %	100,00 %

Diazobernsteinsäure wird demnach nach der G

$$\begin{matrix}CN_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix} + 3H_2 = NH_3 + \begin{matrix}CHNH_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}$$

zu Ammoniak und Asparaginsäure reducirt.

Dieser Process ist für die Constitution der I steinsäure entscheidend. Er beweist, dass die beic stoffatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden aus Diazosuccinaminsäureäther mittelst Jod erhalte succinaminsäureäther ist somit zweifellos ein D unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure.

α-Diazopropionsäureäther. $CH_3CN_2CO_2C_2H$

Die Untersuchung der Diazoverbindung, w Alanin mit salpetriger Säure liefert, hat der eine leider nicht zu Ende führen können. Einige wic sultate mögen aber hier schon ihre Stelle finden.

Alaninäthylätherchlorhydrat wird wie sprechende Säuresalz der Glycinäther[2]) dargestellt. holische, salzsaure Lösung erstarrt nach dem E auf dem Wasserbade über Aetznatron zu einer s skopischen, krystallinen Masse. Dieselbe bestand au förmigen Krystallen, welche bei 64°—68° schm dem über Aetznatron getrockneten Rohprodukte Gehalt an Chlor bestimmt.

0,6522 Grm. gaben 0,63715 Grm. AgCl; entspr. 0,15

[1]) F. Koch. [2]) Dies. Journ. [2] **37**, 159.

Alaninätherchlorhydrat verhält sich beim Diazotiren den Asparaginsäureäthern ausserordentlich ähnlich. In beiden Fällen tritt auf Zusatz von Säure zu der Mischung von salzsaurem Aether und Nitril ein penetranter carbylaminähnlicher Geruch auf, eine Erscheinung, welche bei der Diazotirung der Glycinäther niemals wahrgenommen werden kann. Die Aetherchlorhydrate beider Säuren haben ferner die Neigung gemeinsam, syrupös zu bleiben.

Während aber die Diazobernsteinsäure eine relativ beständige Verbindung bildet, verändert sich der anfänglich in ganz normaler Weise bei der Diazotirung entstehende α-Diazopropionsäureäther sehr rasch.

Der ätherische Auszug der Diazoverbindung erscheint unmittelbar nach dem Ausschütteln tief gelb gefärbt; er hinterlässt ein gelbes Oel, welches mit Säuren unter Stickstoffentwicklung aufbraust und Jod unter Entfärbung der rothen Lösung und Gasentwicklung aufnimmt. Es entsteht also unzweifelhaft hier ein Diazofettsäureäther von denselben charakteristischen Eigenschaften, welche den Diazoverbindungen der Essigsäure und der Bernsteinsäure zukommen, eine Diazoverbindung, welche man ihrer Entstehung nach wohl mit Gewissheit als α-Diazopropionsäureäther ansprechen kann.

Lässt man aber den rohen Diazopropionsäureäther in ätherischer Lösung über Chlorcalcium stehn, so beobachtet man äusserlich zwar keine wesentlichen Veränderungen, aber eine Probe giebt nach dem Verjagen des Aethers nicht mehr die obigen, für eine fette Diazoverbindung so charakteristischen Reactionen. Die concentrirte ätherische Lösung färbte sich bei weiterem Stehen über Chlorcalcium dunkelorangegelb. Der Aether wurde schliesslich völlig abgedampft, und der Rückstand im luftverdünnten Raum zweimal fractionirt. Dabei wurden zwei sehr charakteristisch voneinander verschiedene Aether erhalten.

I. $^2/_3$ der ganzen Menge gingen zwischen 80° und 86° (85°) bei 120 Mm. Druck über. Der Körper bildete eine

Digitized by Google

farblose, leichtbewegliche, stickstofffreie, neutral r
Flüssigkeit von höchst penetrantem, eigenthümlichen
Er gab beim Verseifen mit Baryumhydrat ein leicht
Barytsalz.

1. 0,2293 Grm. sorgfältig fractionirtes Oel gaben, mit
brannt, 0,3995 Grm. CO_2 und 0,1554 Grm. H_2O; entspr. 0,
C und 0,01726 Grm. H.

2. 0,3646 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2330
entspr. 0,02589 Grm. H.

3. 0,3129 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5465 Grn
0,2102 Grm. H_2O; entspr. 0,1490 Grm. C und 0,02335 Grm

Berechnet auf $C_{10}H_{18}O_7$:			Gefunden: 1.		2.	
C_{10} = 120	48,00 %	C	47,56 %	C	—	47,6
H_{18} = 18	7,20 „	H	7,53 „	H	7,10 H	7,4
O_7 = 112	44,80 „	O	44,91 „	O	—	44,9
M = 250	100,00 %		100,00 %		—	100,0

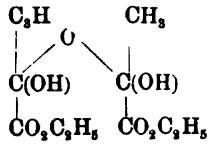
II. $^1/_3$ oder der Rest der Verbindung destil
schen 120° und 150° über. Das wenig riechende
starrte alsbald vollständig zu einer Masse, welche
losen, breiten, glänzenden Krystallprismen bestand.
reagiren völlig neutral, geben beim Kochen mit Ba
ein ziemlich schwer lösliches, pulvriges Barytsalz
in Aether und Alkohol, wie in Wasser leicht lösl
Verbindung schmilzt bei 95°.

0,063 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1105 Grm
0,0458 Grm. H_2O; entspr. 0,03013 Grm. C und 0,005089 G

0,0743 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 21° un
7,8 Ccm. N; entspr. 0,008592 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

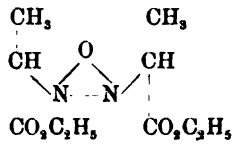
Ber. auf $C_{10}H_{18}N_2O_5$:			Gefunden:
C_{10} = 120	48,76 %	C	47,83 % C
H_{18} = 18	7,32 „	H	8,08 „ H
N_2 = 28	11,40 „	N	11,56 „ N
O_5 = 80	32,52 „	O	32,53 „ O
M = 246	100,00 %		100,00 %

Vielleicht kann man den niedrig siedende
$C_{10}H_{18}O_7$ als einen Di-Oxypropionsäureäther
Zusammensetzung



Digitized by Google

betrachten, und den Aether $C_{10}H_{18}N_2O_5$ vom Schmelzp. 95° als Azoxypropionsäureäther von der Formel:



auffassen.

Man kann sich vorstellen, dass diese beiden Körper aus dem β-Diazopropionsäureäther

unter Abgabe von Stickstoff durch Wasseraufnahme und die oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure etwa im Sinne der folgenden Gleichungen entstehen:

I. $2\,CH_3CN_2CO_2C_2H_5 + H_2O = C_{10}H_{18}N_2O_5 + N_2$
(α-Diazopropionsäureäther — Azoxypropionsäureäther.)

II. $C_{10}H_{18}N_2O_5 + O_2 = C_{10}H_{18}O_7 + N_2$
(Azoxypropionsäureäther — Di-Oxypropionsäureäther.)

Wir hoffen, später auf dieses interessante Verhalten des α-Diazopropionsäureäthers noch ausführlich zurückkommen zu können.

München und Erlangen, im August 1886; revidirt und ergänzt Erlangen, im October 1888.

Digitized by Google

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B.

XVI. Zur Kenntniss des Isochinolins;

von

Ad. Claus und Alb. Edinger.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen über die Chinaalkaloide, das Narcein, das Papaverin, das Chinolin etc. musste es von besonderem Interesse erscheinen, auch für das Isochinolin das Verhalten seiner Additionsprodukte mit Halogenalkylen, einerseits gegen Silberoxyd, andererseits gegen Kalihydrat zu studiren.

Von den Additionsprodukten des Isochinolins sind bis jetzt nur von Hoogewerf und van Dorp[1]) das Jodäthylat und das Jodmethylat dargestellt und kurz beschrieben. Herr Edinger hat neuerdings eine ganze Reihe derartiger Verbindungen im hiesigen Laboratorium dargestellt, deren genaue Beschreibung an anderm Orte demnächst erfolgen wird. Vorderhand haben wir für unsere weiteren Untersuchungen das Jodmethylat verwendet, das leicht entsteht und ebenso leicht in vollständig reinem Zustande erhalten werden kann.

Giesst man Isochinolin und Jodmethyl — einen kleinen Ueberschuss des letztern über das molekulare Verhältniss — zusammen, so tritt nach einigen Augenblicken eine ungemein lebhafte Reaction ein, indem das Gemisch sich stark erwärmt und meist unter Eintreten einer explosionsartigen Aufpuffung sich in eine zunächst teigige, gelbe Masse verwandelt, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aceton sehr leicht löslich und kann aus diesen Lösungen nur in kleinen, unter der Lupe als gelbe, glänzende Nädelchen erkennbaren Krystallen erhalten werden. Dieselben enthalten 1 Mol. Wasser, welches sie beim Erhitzen auf 110° abgeben, ohne zu schmelzen. (Im Exsiccator über Schwefelsäure verwittern sie nicht.)

[1]) Ber. Ref. 20, 4. 1887.

Digitized by Google

Sie schmelzen in Uebereinstimmung mit Hoogewerf und van Dorp (158°—161°) bei 159° (uncorr.)

Ber. für C_9H_7N, $CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 6,2 %	6,47 %
J = 46,86 „	46,52 „

Wenn man die Lösung des Jodmethylats in wenig Wasser mit frisch gefälltem Silberoxyd zusammenreibt, so tritt die Umsetzung sofort ein, und es bildet sich eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die offenbar das quaternäre Methyl-Isochinolinium-Hydroxyd enthält.

Allein so, dass nicht Nebenprodukte dabei entständen, sind wir auch nicht mit dem reinsten Präparat die Reaction auszuführen im Stande gewesen.

Wie sehr dies der Fall ist, geht schon daraus hervor, dass die gelbe Farbe des im ersten Moment gebildeten Jodsilbers sofort wieder verschwindet und statt dessen aus dem Silberoxyd eine schwarze halbschwammige Masse wird, und dass stets, um alles Jod aus der wässrigen Lösung zu entfernen, eine nicht unbeträchtlich grössere Menge von Silberoxyd nothwendig ist, als sich für die in Reaction gebrachte Quantität des Jodmethylats berechnet.

Das Nebenprodukt, das offenbar infolge einer Oxydation gebildet wird, das wir aber noch nicht weiter untersucht haben, lässt sich durch Ausschütteln mit Aether leicht entfernen, während das alkalisch reagirende, in Wasser gelöste Hauptprodukt in Aether unlöslich ist und alle Eigenschaften eines quaternären Ammoniumoxydhydrates besitzt.

Dampft man die durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und Filtriren gereinigte wässrige Lösung ein, so färbt sie sich dunkler und erleidet offenbar Zersetzung; denn wenn man das Eindampfen an der Luft mehrfach wiederholt, so hat sie sich so vollständig verändert, dass die basische Reaction gänzlich verschwunden ist. Leitet man in die frisch bereitete wässrige Lösung Kohlensäure, so entsteht ein kohlensaures Salz, dessen Lösung sich ohne wesentliche Veränderung eindampfen lässt und eine roth gefärbte Krystallmasse liefert, die sich auf Zusatz von Säuren unter Kohlensäureentwicklung löst. Die so aus dem kohlensauren Salz

Digitized by Google

erhaltenen Salze mit Chlorwasserstoffsäure, Jodwa
säure, Salpetersäure sind mit den entsprechenden A
produkten des Isochinolins identisch. Das lässt
schlagendsten nachweissen an dem Doppelsalz, we
Chlorverbindung mit Platinchlorid bildet.

Dieses Platindoppelsalz, sei es aus dem direct
methyladditionsprodukt, sei es aus dem salzsauren
durch Silberoxyd abgeschiedenen Base dargestellt,
sich in Form von kleinen, gelben, glänzenden Krystäl
die unzersetzt aus kochendem Wasser umkrystallisir
können und unter dem Mikroskop als durchsichtige, g
Säulchen erscheinen. Dieselben enthalten kein Krysta

Platinbestimmung.

Ber. für $(C_9H_7N, CH_3Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden
1) 27,97 % Pt[1])	27,80 %
2) 27,97 „ Pt[2])	28,19 „

Eine in jeder Beziehung andere Base wird
wenn man das Jodmethylat mit Kalilauge zersetzt, u
tritt diese zersetzende Einwirkung des Kalis in dies
schon in der Kälte ein.

Giesst man zu einer concentrirten wässrigen
des Jodmethylates Kalilauge, so scheidet sich sofort
eines in der Regel gelbbraunen Oeles eine Base ab
kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, von Aether,
form etc. mit Leichtigkeit aufgelöst wird und au
Lösungen beim Verdunsten als eine teigige, halbkryst
erscheinende, in der Regel roth gefärbte Masse
bleibt. In Säure löst sich dieses Oel vollständig
bildet Salze, die beim vorsichtigen Eindunsten der
krystallisirt erhalten werden können, aber von d
sprechenden Salzen der mit Silberoxyd erhaltenen B
selbstverständlich also auch von den gleich zusammeng

[1]) Platindoppelsalz aus dem Chlormethyladditionsprodukt,
punkt 240°.

[2]) Platindoppelsalz aus der mit Silberoxyd erhaltenen Base,
punkt 230°.

Additionsprodukten des Isochinolins in jeder Hinsicht wesentlich verschieden sind.

Wir haben diese durch Kalihydrat entstehende Base in der Form, wie sie isolirt wurde, offenbar nicht in ganz reinem Zustande bis jetzt in Händen gehabt, und es wird wohl bei der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers voraussichtlich mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein, dieses Ziel zu erreichen. Deshalb haben wir es auch unterlassen, von der freien Base Analysen auszuführen, da dieselben, wenn durch Oxydation entstandene Zersetzungsprodukte auch in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden sind — Resultate ergeben müssen, welche sich auf die Zusammensetzung von Ammoniumoxyden oder ähnlichen Verbindungen deuten lassen.

Dass aber die einerseits durch Zersetzung mit Kali, andererseits durch Zersetzung mit Silberoxyd aus dem Jodmethylat entstehenden Produkte unzweifelhaft ganz verschiedener Natur sind, das wird, abgesehen von den oben angegeben Unterschieden derselben, durch folgende drei Reactionen erwiesen.

1. Die mit Kali erhaltene Base giebt in schwach salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchlorid einen fleischfarbenen, voluminösen, unkrystallinischen Niederschlag, der, von dem oben beschriebenen gleich zusammengesetzten Platindoppelsalz schon äusserlich charakteristisch verschieden, sich dadurch von demselben unterscheidet, dass er einerseits 6 Mol. Krystallwasser enthält, und andererseits beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Platin vollständig zersetzt wird.

2. Während eine verdünnte wässrige Salzlösung des durch Silberoxyd erhaltenen Ammoniumoxydhydrates, ebenso wie verdünnte, wässrige Lösungen des Isochinolinjodmethylates von verdünntem Ammoniak nicht angegriffen werden, geben die auch ganz verdünnten Lösungen der Salze der mit Kali erhaltenen Base mit Ammoniak sofort flockige Niederschläge, die sich beim Schütteln mit Aether leicht und vollständig lösen und dann beim Verdunsten dieser ätherischen Lösungen wieder zu der ursprünglichen Base führen.

3. Es lässt sich die mit Kali erhaltene Base nicht in ein kohlensaures Salz überführen.

Digitized by Google

Die Analyse des nicht krystallisirten, aus der mit Kali dargestellten Base erhaltenen Doppelsalzes führte zu folgenden Resultaten.

Berechnet für $(C_9H_3N, CH_3HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$:	Gefunden: a.	b.
$Pt = 24{,}2\ \%$	24,25 %	24,07 %.
$H_2O = 13{,}4\ \%$	12,66 %.	

Wie aus den im vorstehenden kurz berichteten Untersuchungen, mit deren weiteren Ausführung wir für die nächste Zeit noch beschäftigt sind, hervorgeht, zeigt das Isochinolin in den Zersetzungen seiner Halogenalkylverbindungen ein wesentlich anderes Verhalten, als dasselbe früher von uns für das Chinolin[1]) nachgewiesen ist; dagegen stimmt das Isochinolin nicht nur mit den Chinaalkaloïden, sondern auch mit dem Narceïn und dem Papaverin auf das Vollständigste in dem Verhalten überein, dass die Additionsprodukte dieser Alkaloïde bei der Zersetzung mit Alkalien zu anderen basischen Derivaten, als quaternären Ammoniumoxydhydraten führen, welche letzteren durch Silberoxyd entstehen.

Inwiefern diese Thatsachen für die Auffassung der Constitution der Chinaalkaloïde zu interessanten neuen Schlussfolgerungen führen, darüber behalte ich mir die eingehenden Betrachtungen für spätere ausführlichere Mittheilungen vor. Nur in Betreff des Papaverins muss schon hier erwähnt werden, dass die neueren Angaben von Stransky, welcher in den „Wiener Monatsheften“[2]) eine Wiederholung der von mir und Hüetlin früher vorgenommenen Untersuchungen[3]), aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate veröffentlicht, geradezu unverständlich sind. Wie bekannt, hatten Hüetlin und ich unsere Versuche über das Papaverin damals mit einem Material ausgeführt, von dem Goldschmiedt einige Zeit später nachwies, dass es nicht das ganz reine Alkaloïd repräsentirt: Selbstverständlich haben wir danach mit dem nach Goldschmiedt's Vorschrift gereinigten Papaverin (Schmelzp. 147° uncorr.) unsere Versuche wiederholt. Da wir aber dabei, abgesehen von kleinen Differenzen

[1]) Die Additionsprodukte des Chinolins geben bekanntlich mit Silberoxyd und Aetzkali die nämliche Base, welche die Eigenschaften eines quaternären Ammoniumoxydes nicht hat.

[2]) Wien. Mon. 1888, S. 751.

[3]) Zur Kenntniss des Papaverins, Ber. 18, 1576.

Digitized by Google

ein wiederholtes Zurückkommen auf dieselben unnöthig.

Der Notiz Stransky's gegenüber aber erscheint es uns jetzt, um Missverständnissen vorzubeugen, geboten, ausdrücklich zu erklären, dass auch die Halogenalkyladditionsprodukte des reinen Papaverins sich genau so verhalten, wie wir es früher beschrieben haben, und wie es der oben für das Isochinolin gegebenen Darstellung entspricht.

Das Papaverinmethyljodid: $C_{20}H_{21}NO_3 . CH_3J$ krystallisirt in kleinen gelben Blättchen, welche nach Verlust ihres Krystallwassers[1]) bei 193°—195° uncorr. schmelzen. Dieselben geben mit Silberoxyd eine in Wasser lösliche Base, welche ein kohlensaures Salz bildet, und deren andere Salze mit den entsprechenden Methylhalogenadditionsprodukten des Papaverins identisch sind. Vor allen Dingen gilt dies für das Platindoppelsalz, welches kleine gelbe Krystalle bildet, die unverändert aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können und wasserfrei sind. Mit Kali dagegen liefert das Papaverinjodmethylat eine in kaltem Wasser kaum lösliche, in Aether dagegen ziemlich leicht lösliche Base, die kein kohlensaures Salz bildet, deren Salze mit den entsprechenden Additionsprodukten des Papaverins zwar gleich zusammengesetzt aber nicht identisch sind, deren Platindoppelsalz nicht krystallinisch, mit Wasser nicht ohne Zersetzung zu kochen ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Bei den früheren Analysen wurden:

H_2O: 1,77 % 1,51 % 1,97 %,

während die Formel $(C_{21}H_{20}NO_4, C_2H_5 . HCl)_2PtCl_4 + 1H_2O$ 1,50 % verlangt.[2])

Bei einem neuen aus reinem Papaverin dargestellten Präparat wurden 1,56 % Wasser gefunden, während sich auf die Formel:

$(C_{20}H_{20}NO_4, CH_3 . HCl)_2PtCl_4 + 1H_2O$ 1,58 % H_2O

berechnen.

---

[1]) Gefunden 19,8 % (auf 130° erhitzt): berechnet für $7H_2O$ 20,7 %.

[2]) Beiträge zur Kenntniss des Papaverins. Inaug.-Diss. Freiburg 1886, S. 58.

Digitized by Google

Ueber Schwefelplatinbasen mit verschie Alkoholradikalen;

mitgetheilt von

C. W. Blomstrand.[1])

III. Platinsulfinverbindungen des Propyls und Is

von

Carl Rudelius.[2])

I. Normalpropyl $C_3H_7 = Pr$.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Pl

Radikale $\overset{II}{Pt}(SPr_2)_2$, entweder Semidisulfin $\overset{II}{Pt}$ S
oder Sulfin $\overset{II}{Pt}\begin{matrix}SPr_2\\SPr_2\end{matrix}$.

Rudelius hat die Verbindungen nach diesen] geordnet. Ich finde es zweckmässiger, die isomeren Salzes, wo es solche giebt, neben einander folgen z

Chloride: $Pt(SPr_2)_2Cl_2$.

Von dem Normalpropyl sind drei nach diese isomere Chloride erhalten worden. Die in derselbe wie die beiden Platosäthylsulfinchloride dargestellte auch von Rudelius in gleicher Art wie diese von gefasst, d. h. das direct erhaltene als Semidisulfinch dem Zeichen α, das bei Zersetzung des Disulfins en als Sulfinchlorid mit dem Zeichen β, während das eigenthümlicher Weise aus dem ersten Chloride isomere als Analogon des grünen Salzes von Magı als Doppelsalz des Disulfins mit $PtCl_2$ aufgefasst w

[1]) Vergl. S. 345 ff.

[2]) Lunds Univ. Arsskrift Tom. XXII.

Digitized by Google

Weibull bezeichnet dagegen dieses dritte Isomere als α-Chlorid (von symmetrischem Bau) und Rudelius' α als eine nur physikalisch isomere dritte Form mit dem Zeichen γ.

Weil hier immer die rein chemischen Beziehungen die Hauptsache ausmachen, so finde ich es am natürlichsten, die früher von mir angewandte und von Rudelius befolgte Bezeichnungsweise beizubehalten. So lange noch Peyrone's Basis als Semidiammin gelten muss, würde die Analogie in der Bildungsweise gänzlich verloren gehen, wenn nicht auch hier die entsprechenden Formeln angenommen werden.

α-Chlorid (nach Weibull γ-Chlorid).

Platosemidipropylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SPr_2 . Cl\\Cl\end{matrix}$.

Das directe Produkt bei Einwirkung von 2 Mol. Propylsulfid auf Platochlorkaliumlösung. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol (in 6,5 Thln. bei 15°), äusserst leicht in Chloroform. Aus Alkohol in grossen, rothgelben Krystallen. Asymmetrisch. Schmilzt bei 46° ohne Zersetzung. Die Analyse ergab:

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	195	38,84 %	38,92	38,81 %
S_2	64	12,75 „	—	12,52 „
Cl_2	71	14,14 „	—	13,89 „ .

β-Chlorid. Platopropylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SPr_2 . Cl\\SPr_2 . Cl\end{matrix}$.

Aus dem vorigen mit $2SPr_2$ durch ein ähnliches Verfahren wie beim Chloride von Aethyl. Ein Unterschied ist nur der, dass das zunächst entstehende ölige Produkt hier zum grösseren Theil ungelöst bleibt. Eine zweckmässige Abänderung wurde übrigens dadurch getroffen, dass zuerst das Ganze mit Silbersulfat behandelt wurde, und erst nachher aus der Lösung des Sulfates (mit $4SPr_2$) mit Chlorkalium das Endprodukt (mit $2SPr_2$) abgeschieden wurde. Lichtgelbe, prismatische Krystalle, nach späterer Bestimmung von Weibull monosymmetrisch. Leicht löslich in warmem Alkohol. Schmelzp. 86°. Die Analyse ergab:

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	38,84 %	38,81	38,80 %
S_2	12,75 „	—	12,77 „

Zur näheren Prüfung der Berechtigung der angenommenen Formeln und der darauf begründeten Erklärung der Reaction, durch welche die Ueberführung in die isomere Form bewirkt wird, hat Rudelius in ähnlicher Weise Versuche behufs Darstellung von Chloriden mit verschiedenen Alkoholradikalen gemacht.

β-Verbindungen mit zwei Alkylen.

1. Von Propyl und Aethyl. Wie ich bei meinen anfänglichen Versuchen, um dieselbe Verbindung zu erhalten, Aethylsulfinchlorid unter Wasser mit 2 Mol. Propylsulfid behandelte, so wurde hier umgekehrt α-Propylsulfinchlorid mit 2 Mol. Aethylsulfid behandelt, und die erhaltene Lösung an der Luft längere Zeit sich selbst überlassen. Das zuerst abgeschiedene war lichter gelb und deutlicher krystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gab die Analyse 39,41 % statt berechnet 41,14 % Pt. Das zuletzt nach einigen Monaten erhaltene bildete eine halbflüssige, rothgelbe Masse. Um sicherer ein einheitliches Produkt zu gewinnen, wurde nun die oben erwähnte Abänderung der Methode in Anwendung gebracht, d. h. das sogleich erhaltene Chlorid zuerst in Sulfat übergeführt, die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und danach mit Chlorkalium gefällt. Weil das erhaltene Chlorid auch hier eine halbfeste Consistenz zeigte, so wurde es, als möglicher Weise unrein, nicht näher untersucht. Bei einem anderen Versuche wurde dann mit Jodkalium gefällt, das gefällte Jodid aus Chloroform umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Es dürfte kein Zweifel obwalten, dass hier, sowie auch vordem bei meinem Versuche unter etwas abweichenden Umständen, wirklich das gesuchte Jodid mit zwei Alkylen und kein blosses Gemisch vorlag, nämlich:

Platosäthylpropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SAe_2 . J \\ SPr_2 . J\end{matrix}$.

Rothe prismatische Krystalle. Schmelzp. 115°.

Digitized by Google

Die Analyse gab gut stimmende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,68 %	29,23 %
J_2	38,66 „	38,53 „

2. Propyl und Isopropyl. In ganz derselben Weise aus α-Propylsulfinchlorid mit 2 Mol. Isopropylsulfid:

Platopropylisopropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SPr_2.J\\S.i\text{-}Pr_2.J\end{matrix}$.

Dünne, lange, prismatische Krystalle, wahrscheinlich rhombisch. Schmelzp. 131°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	28,47 %	28,57 %.

3. Aethyl und Isopropyl. In ähnlicher Weise wurden aus α-Aethylsulfinchlorid und Isopropylsulfid verschiedene Salze der gemischten Base (Sulfat, Bromid, Jodid. Nitrit) krystallisirt dargestellt, aber auch hier nur das Jodid analysirt:

Platosäthylisopropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SAe_2.J\\S.i\text{-}Pr_2.J\end{matrix}$.

Aus Chloroform in kurzen, dicken Krystallen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,68 %	29,60 %
J_2	38,66 „	38,70 „.

Durch die Ergebnisse dieser Versuche, die sehr gute Uebereinstimmung des analytisch Gefundenen mit dem nach der Formel Berechneten und die bestimmten Eigenschaften der Verbindungen, ist es wohl zur Genüge bewiesen, dass bei der fraglichen Reaction gemischte Sulfine entstehen können und demnach auch, dass die Reaction als solche kaum in anderer Weise verlaufen kann, als wie es von Anfang an von mir angenommen wurde, d. h. nach den Formeln (A und B bedeuten verschiedene Alkyle):

Digitized by Google

1. $$Pt^{SA_2 . SA_2 . Cl}_{Cl} + 2SB_2 = Pt^{SA_2 . SA_2 . Cl}_{SB_2 . SB_2 . Cl}$$

2. $$Pt^{SA_2 . SA_2 . Cl}_{SB_2 . SB_2 . Cl} = SA_2 + SB_2 + Pt^{SA_2 . Cl}_{SB_2 . Cl} .$$

Rudelius hat hierbei ein besonderes Verdienst dadurch erworben, dass er die Methode für die Darstellung, sei es der gemischten oder isomeren Sulfine wesentlich verbessert hat. Durch die Ueberführung des mit $2SR_2$ versetzten Chlorides in das in jedem Falle leicht lösliche und, wie es schon durch das bezüglich der Methylverbindungen Erwähnte (S. 362) angezeigt wird, viel weniger unbeständige Sulfat nimmt die „Disulfinbildung" bei weitem sicherer als sonst ihren normalen Verlauf und andererseits muss in derselben Weise durch die schliessliche Ausfällung mit Jodkalium statt mit Chlorkalium leichter und sicherer reines Sulfin erhalten werden können, weil überhaupt Jodide der Disulfine nicht existenzfähig zu sein scheinen, während die halbflüssige Consistenz und die schlechter stimmende Zusammensetzung des direct gewonnenen Sulfinchlorides zum Theil wenigstens darauf beruhen möchte, dass noch unzersetztes Disulfinchlorid darin enthalten ist. Zur völligen Entscheidung der verschiedenen Fragen, die hiermit zusammenhängen, sind jedenfalls die bis jetzt vorliegenden, meistens nur ganz beiläufig ausgeführten Versuche bei weitem nicht hinreichend; es bleibt der Zukunft die gewiss nicht undankbare Aufgabe vorbehalten, das besondere Kapitel über die gemischten Sulfine vollständiger durchzuführen, wenn auch allerdings vorauszusehen ist, dass das Studium derselben keineswegs so weit geführt werden kann, wie es Jörgensen bezüglich der gemischten Ammine und Diammine gethan hat.

Das dritte Chlorid, nach Rudelius Platodipropylsulfinchloroplatinit $Pt^{SPr_2 . SPr_2 . Cl . Cl}_{SPr_2 . SPr_2 . Cl . Cl}Pt$, nach Weibull α-Chlorid (symmetrisch).

Dasselbe wurde erhalten durch Auflösen des ursprünglichen Chlorids (Rudelius) in wasserhaltigem Alkohol, Abdampfen und Umkrystallisiren. Lichtgelbe, dünne, schlecht

Digitized by Google

Die Analyse ergab:

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt_2	38,84 %	38,50	38,66	—
S_4	12,75 „	—	—	12.37 %,
Cl_4	14,14 „	—	13,93	—

Ob in diesem besonderen Falle die Auffassung von Rudelius oder von Weibull den Vorzug verdient, wird wohl noch bei dem jetzigen Stande der Dinge kaum zu entscheiden sein. Die Eigenschaften der Verbindung, wie die sogar grössere Löslichkeit als bei den anderen Isomeren, scheint allerdings von vornherein nicht für die Analogie mit dem Magnus'schen Salz zu sprechen. Das leider gar zu wenige, was wir von den Disulfinverbindungen wissen, zeigt jedenfalls, dass sie sich überhaupt durch grosse Löslichkeit auszeichnen. Die Entstehung in überwiegender Menge (neben β-Chlorid), wenn Disulfinsulfatlösung (mit $4\,SPr_2$) mit Platochlorkaliumlösung versetzt wird (worin Rudelius den Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung erblickt), schliesst allerdings nicht die Annahme aus, dass auch dieser Körper ein durch Zersetzung entstandenes einfaches Chlorid ist, aber die Frage, worauf in solchem Falle die Isomerie beruht, muss ganz unentschieden gelassen werden. Andererseits liesse sich gegen die krystallographischen Gründe Weibull's einwenden, dass der fragliche Körper immer in schlecht ausgebildeten Krystallen, die eine genaue Bestimmung nicht zulassen, erhalten worden ist. Aus dem Bereiche der blossen Hypothese scheint sich die Frage überhaupt noch nicht herausbringen zu lassen.

Aus dem α-Chloride wurden bei unvollständiger Zersetzung folgende zwei gemischte Verbindungen erhalten.

Basisches α-Chlorid.

Semidisulfinoxychlorid: $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SPr_2 . OH \\ Cl\end{matrix}$.

Aus dem α-Chlorid mit 1 Mol. KOH in Alkohollösung. Chlorkalium scheidet sich leicht ab. Nach freiwilliger Ver-

Wasser gewaschen und wiederum in Alkohol g
ähnlichen Rückstand giebt, der allmählich krystal
starrt.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	40,33 %	40,54	40,81 %
S_2	13,24 „	—	12,80 „
Cl	7,34 „	—	7,36 „

α-Jodochlorid.

Semidisulfinjodochlorid $Pt\begin{matrix}SPr_2\\Cl\end{matrix}SPr_2$.

Aus α-Chlorid mit 1 Mol. KJ in wässrig
bei gelindem Erwärmen. Schwer löslich in Al
α-Chlorid ist leicht löslich), leicht in Chlorofor
prismatische Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,86 %	32,55 %
S_2	10,78 „	10,43 „

Von Bromiden und Jodiden existirt wie
wöhnlich nur eine Form. Von Rudelius zu de
Weibull zu den α-Derivaten gezählt, wären sie n
symmetrisch gebaut.

Platopropylsulfinbromid $Pt\begin{matrix}SPr_2 . Br\\SPr_2 . Br\end{matrix}$

Aus der Sulfatlösung mit KBr oder direct
chlorkalium mit Propylsulfid. Lange, braungelbe, r
Prismen. Leicht löslich in Aether und Chlorofor
riger in Alkohol. Schmelzp. 105°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,99 %	33,00 %
Br_2	27,07 „	25,52 „
S_2	10,83 „	10,67 „.

Platopropylsulfinjodid $Pt\begin{matrix}SBr_2 . J\\SPr_2 . J\end{matrix}$.

Darstellungsmethoden wie beim Bromide. La
rhombische Prismen. Schmelzp. 133°.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	28,47 %	28,68	28,44	28,55 %
S_2	9,34 „	9,10	—	—
J_2	37,08 „	—	37,37	—

Bezüglich der directen Entstehung der Haloïdverbindungen bemerkt Rudelius, dass die Reaction augenfällig um so leichter vor sich geht, je schwächer der Salzbilder ist, also besonders leicht bei Platojodkalium, und glaubt, wie es scheint nicht ohne Grund, darin die Ursache zu finden, warum beim Bromid und Jodid das zweite Isomere fehlt. Wegen der festeren Bindung des Chlors an Platin kann bei der Einwirkung des Sulfides, indem die immer mögliche Semidisulfinbindung vorgezogen wird, das eine Chloratom intact bleiben, während bei Brom und Jod beide Atome sogleich abgeschieden werden.

Unter den Sauerstoffsalzen bilden, wie schon früher erwähnt, die Nitrite den natürlichen Uebergang zu den Haloïdsalzen. Ganz wie beim Chloride lassen sich, was sehr bemerkenswerth ist, hier auch nach den entsprechenden Darstellungsmethoden beide Isomere erhalten.

α-Nitrit.

Platopropylsemidisulfinnitrit $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SPr_2 . ONO \\ ONO\end{matrix}$.

Nach Weibull α-Nitrit, symmetrisch.

Aus Kaliumplatonitritlösung mit $2SPr_2$. Kleine sechsseitige, rein weisse Prismen. Rhombisch (?). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	37,29 %	37,20	—
S_2	12,24 „	11,78	—
N_2	5,35 „	—	5,73 %.

β-Nitrit. Platopropylsulfinnitrit $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O . NO \\ SPr_2 . O . NO\end{matrix}$.

Aus β-Sulfatlösung mit Kaliumnitrit oder mit den Dämpfen von rauchender Salpetersäure. Leicht löslich in

Digitized by Google

Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Grosse, vierseitige, weisse Tafeln. Monosymmetrisch. Schmelzp. um 195°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	37,29 %	37,44	—
S_2	12,24 „	11,63	—
N_2	5,35 „	—	5,52 %.

Bei den übrigen Sauerstoffsalzen lassen sich nur ausnahmsweise aus den beiden Chloriden mit voller Sicherheit isomere Formen erhalten. So vor Allem bei dem Nitrate.

α-Nitrat.

Platopropylsemidisulfinnitrat $Pt\begin{matrix}SPr_2.SPr_2.O.NO_2\\ONO_2\end{matrix}$.

Aus α-Chlorid mit Silbernitrat am besten in Alkohollösung. Der durch freiwillige Verdampfung erhaltene Rückstand wird aus Chloroform umkrystallisirt; schmilzt bei etwa 70° und scheint in Wasser fast unlöslich zu sein.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	35,14 %	35,32 %	—	—
S_2	11,53 „	11,28 „	—	—
N_2	5,04 „	—	4,89	5,23 %.

Basisches α-Nitrat.

Semidisulfinoxynitrat $Pt\begin{matrix}SPr_2.SPr_2.ONO_2\\OH\end{matrix}$.

Wenn man das α-Nitrat längere Zeit im Wasserbade gelinde erwärmt, geht die zuerst geschmolzene Masse nach und nach in Lösung. Aus dieser stark sauer reagirenden Lösung setzen sich beim Abkühlen blassgelbe Krystalle von diesem basischen Salze ab. Schmelzp. 145°.

Die Krystalle, von Rudelius bestimmt, gehören dem asymmetrischen Systeme an. $\alpha = 89° 24\frac{1}{2}'$ $\beta = 82° 38\frac{1}{2}'$, $\gamma = 85° 51'$.

$$a : b : c = 0{,}66809 : 1 : 0{,}51670.$$

Die näheren Details lasse ich hier unerwähnt.

Beim Abdampfen der Lösung, woraus sich dieses Salz abgesetzt hat, erhält man nicht mehr Krystalle, sondern zuletzt ein in Wasser unlösliches Oel, leicht löslich in

Digitized by Google

Alkohol und Chloroform, aber in Aether unlöslich. Die Analyse gab 33,98% Pt und 11,37% S. Die Formel

$$(HO)_2\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}SPr_2 . ONO_2\\ SPr_2 . ONO_2\end{matrix},$$

womit die Zahlen am besten stimmen, fordert 33,11% Pt und 10,86% S. Die bei Entstehung des basischen Salzes freigemachte Salpetersäure hat also einen anderen Theil des Nitrats oxydirt, während zu gleicher Zeit die Propylsulfide sich symmetrisch geordnet haben. Mit starker Salzsäure entsteht das normale Tetrachlorid $Cl_2\overset{IV}{Pt}(SPr_2)_2Cl_2$.

β-Nitrat. Platopropylsulfinnitrat $Pt\begin{matrix}SPr_2 . ONO_2\\ SPr_2 . ONO_2\end{matrix}$.

Aus β-Sulfatlösung mit Baryumnitrat. Bei freiwilligem Verdampfen bleibt eine bräunlich gefärbte, dicke Flüssigkeit zurück. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Nicht analysirt.

Wird α-Sulfinchlorid mit Silbersulfat behandelt, so geht die Reaction äusserst schwierig von Statten, sehr leicht dagegen nach vorherigem Zusatz von $2SPr_2$, also unter Bildung des Disulfinsulfates. Nach einiger Zeit des Erhitzens der Lösung erhält man allmählich aus der stark eingedampften Flüssigkeit Krystalle von

β-Sulfat. Platopropylsulfinsulfat $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O\\ SPr_2 . O\end{matrix}SO_2$.

Leicht lösliche, lichtgelbe, schief abgestumpfte Prismen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,00 %	36,79 %
S_2	18,22 „	17,60 „ .

β-Chromat. Platopropylsulfinchromat $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O\\ SPr_2 . O\end{matrix}CrO_2$.

Wird aus β-Sulfatlösung mit saurem oder besser neutralem Kaliumchromat gefällt. Aus Chloroformlösung in rothen, kurz prismatischen Krystallen mit lamellenförmig gestreiften Flächen.

	Berechnet:	Gefunden:	
$Pt+Cr_2O_3$	49,53 %	50,28 %	—
S_2	11,70 „	—	11,18 %.

Digitized by Google

β-Oxalat. $Pt\begin{matrix}SPr_2 . O\\SPr_2 . O\end{matrix}C_2O_2$.

Krystallinische Fällung aus concentrirter β-Sulfatlösung mit Ammonoxalat. In mehr Wasser, sowie in Alkohol und Chloroform löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,57 %	37,63 %
S_2	12,33 „	12,12 „ .

β-Rhodanid. $Pt\begin{matrix}SPr_2 . SCN\\SPr_2 . SCN\end{matrix}$.

Aus β-Sulfat mit Rhodankalium. Gelbe Fällung, aus Chloroform in dicken, schiefen, undeutlichen Krystallen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	35,64 %	36,17	35,26 %
S_4	23,40 „	—	22,26 „

Von anderen Salzen geben mit β-Sulfatlösung Fluorkalium, Phosphate, Borate, Acetate keine, Blutlaugensalz eine hübsch gelbe, Sulfite eine weisse Fällung. Das Hyposulfit ist äusserst leicht löslich, nicht krystallisirbar.

Doppelsalze.

Ausser dem schon erwähnten, als Doppelsalz des Disulfins mit $PtCl_2$ angenommenen dritten Chloride sind folgende Doppelsalze erhalten worden:

Platopropylsulfinchloroplatinit $Pt\begin{matrix}SPr_2 . Cl . Cl\\SPr_2 . Cl . Cl\end{matrix}Pt$.

Aus den Chloriden in Alkohollösung, oder besser, aus der Wasserlösung des β-Sulfates mit Platochlorkalium. In Alkohol unlöslich. Aus Chloroform in dünnen, glänzenden, fast quadratischen Tafeln des rhombischen Systems. Schmelzpunkt 185°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt_2	50,78 %	50,65	50,95 %
S_2	8,33 „	8,43	—
Cl_4	18,49 „	18,40	—

Dass hier nicht das einfache Chlorid mit der halbirten Formel $Pt\begin{matrix}SPr_2 . Cl\\Cl\end{matrix}$ sich annehmen lässt, wurde durch die

Digitized by Google

Entstehung von Platochlorsilber bei Zersetzung mit Silbersalz experimentell bewiesen.

Jodoplatinit $Pt\overset{SPr_2 . J . J}{\underset{SPr_2 . J . J}{}}Pt$.

Aus dem Jodide, in Alkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge von Platojodkalium in Wasserlösung. Aus Chloroform in kleinen, dunkelrothen, prismatischen Krystallen. Schmelzp. 161°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt_2	34,39 %	34,41 %
J_4	44,80 „	44,77 „ .

Chloromercurat $Pt\overset{SPr_2 . Cl . Cl}{\underset{SPr_2 . Cl . Cl}{}}Hg$.

Aus Alkohollösung des Platinsalzes und $HgCl_2$ in äquivalenten Mengen. Lichtgelbe, rhombische Krystalle von 82° Schmelzp. Krystallographisch von Rudelius näher bestimmt. a : b : c = 0,55431 : 1 : 0,59096.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	25,23 %	25,10	25,00 %
Hg	25,87 „	—	26,03 „ .

Das entsprechende Doppelsalz mit Zinnchlorür scheidet sich als rothe, ölige, allmählich erstarrende Fällung ab. Leicht in Chloroform, schwer in Aether und Alkohol löslich. Nicht näher untersucht. Mit Goldchlorid trat äusserst leicht Zersetzung ein unter Abscheidung von Gold. Mit mehr positiven Metallen, wie Co, Ni, Fe, Zn, konnten keine Doppelsalze erhalten werden.

B. Verbindungen von vierwerthigem Platin.

Radikal Platinpropylsulfin $\overset{IV}{Pt}\overset{SPr_2}{\underset{SPr_2}{}}$.

Wie überhaupt in diesem Falle, finden sich keine Isomere.

Chlorid $Cl_2Pt\overset{SPr_2 . Cl}{\underset{SPr_2 . Cl}{}}$.

Aus α- (oder β-) Chlorid mit Chlorwasser. In kochendem Alkohol löslich, leichter in Chloroform. Lange, hochgelbe monokline Prismen. Schmelzp. 139°.

Digitized by Google

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	34,03 %	34,23	33,89 %	—
Cl_4	24,78 „	24,43	24,42 „	—
S_2	11,17 „	11,17	—	11,19 % .

Bromid $Br_2Pt\begin{matrix}SPr_2 . Br\\SPr_2 . Br\end{matrix}$.

Lange, dunkelrothe, monokline Prismen. Schmelzp. 141°.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	25,97 %	26,50	26,45	25,95 %
S_2	8,52 „	8,59	—	8,48 „
Br_4	42,61 „	—	41,67	49,48 „ .

Bromochlorid und Chlorobromid.
$Br_2Pt(SPr_2Cl)_2$ und $Cl_2Pt(SPr_2Br)_2$.

Aus β-Chlorid mit Bromwasser sollte man von vornherein jene, aus Tetrachlorid mit 2 Mol. Bromkalium diese Verbindung erwarten. Das Produkt zeigt jedoch in beiden Fällen dasselbe Aussehen, rothgelbe, prismatische Krystalle und denselben Schmelzp. 129°. Ob hiernach die Körper mit einander identisch oder bei verschiedenem Baue nur ähnlich sind, liess sich nicht krystallographisch entscheiden, weil messbare Krystalle nicht erhalten werden konnten.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	29,46 %	29,53	29,24 %
S_2	9,67 „	9,45	9,68 „ .

Bei Analyse 1 war das Präparat nach der ersten, bei Analyse 2 nach der zweiten Methode dargestellt.

Eigenthümlicher Weise liessen sich weder das Jodid $J_2Pt(SPr_2J)_2$ noch die Chloro- und Bromojodide in irgend einer Weise erhalten. Bildet sich überhaupt das Tetrajodid, so zerfällt es wenigstens äusserst leicht in β-Jodid und freies Jod.

Basisches Nitrat. Oxynitrat $(HO)_2Pt(SPr_2 . ONO_2)_2$.

Diese schon früher als Zersetzungsprodukt des β-Nitrates erwähnte Verbindung wurde als Endprodukt erhalten beim Versuche, aus Tetrachlorid mit 4 Mol. Silbernitrat in Alkohollösung das gesättigte Nitrat darzustellen. Als Rück-

Digitized by Google

worin es sich nicht löste (dagegen leicht in Alkohol und Chloroform) ziemlich genau obiger Formel entsprach.

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	33,11 %	33,95	33,94 %	—
S_2	10,87 „	10,95	11,51 „	—
N_2	4,75 „	—	—	4.89 %.

Das Tetrachlorid der entsprechenden Ammoniakbase giebt in derselben Weise mit Silbersalz in Wasserlösung das basische Nitrat $(HO)_2Pt(NH_3.ONO_2)_2$.

II. Verbindungen des Isopropylsulfides.

Die Verhältnisse gestalten sich hier viel einfacher. Von isomeren Chloriden ist hier keine Rede.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Platoisopropylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Pr_2.Cl\\S.i\text{-}Pr_2.Cl\end{matrix}$.

Aus Platochlorkalium mit dem Sulfide. Schwer löslich in Aether und Alkohol (264 Thle. bei 15°), leicht in Chloroform. Zolllange, gelbe Krystalle. Triklin. Schmelzp. 163°.

	Berechnet:	Gefunden:					
Pt	38,84 %	38,93	38,71	38,75	—	38,48 %	—
S_2	12,75 „	—	—	—	12,63 %	12,28 „	—
Cl_2	14,14 „	—	—	—	—	—	—
C_{12}	28,69 „	—	—	—	—	—	28.62 %
H_{28}	5,58 „	—	—	—	—	—	5,48 „

Als Beweis für den symmetrischen Bau des Chlorides verdient bemerkt zu werden, dass Zusatz von 2 Mol. Sulfid des Iso- sowie des Normalpropyles keine Veränderung des Chlorides veranlasst, während dagegen aus dem α-Chloride des Normalpropyles mit 2 Mol. Isosulfid das früher (S. 500) erwähnte gemischte Chlorid entsteht.

Bromid $Pt(S.i\text{-}Pr_2.Br)_2$.

Direct aus Platobromkalium mit dem Sulfide. Rothgelbe, monokline Krystalle. Schmelzp. 174°.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,99 %	32,72 %
Br_2	27,07 „	27,10 „.

Jodid $Pt(S.i\text{-}Pr_2.J)_2$.

Direct aus Platojodkalium mit dem Sulfide. Kurze, dicke, rothe Krystalle. Schmelzp. 176°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	28,47 %	28,49 %
J_2	37,08 „	36,90 „.

Rhodanid $Pt(S.i\text{-}Pr_2SCN)_2$.

Aus Platorhodankalium direct. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Schmelzp. 102°. Krystalle wahrscheinlich triklin.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	35,64 %	36,01 %
S_2	23,40 „	23,09 „.

Nitrit $Pt(S.i\text{-}Pr_2.ONO)_2$.

Ebenfalls nur direct aus Kaliumplatonitrit und dem Sulfide. Farblose, kurze Prismen. Triklin. Zersetzt sich bei 210° ohne zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	37,29 %	37,38 %	—
S_2	12,24 „	12,42 „	—
N_2	5,35 „	—	5,68 %.

Die Darstellung der übrigen Sauerstoffsalze bietet hier ganz besondere Schwierigkeiten, weil das Chlorid sogar bei Zusatz von 2 Mol. Sulfid weder von Silbersulfat noch -nitrat zersetzt wird. Versuche, das Sulfat aus dem Chlorid mit Schwefelsäure und das Nitrat aus Platinnitrat mit dem Sulfide darzustellen, führten bei der Analyse zu keinen annehmbaren Formeln.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt das Isopropylsulfin auch darin, dass in keiner Weise mit Chlor und Brom, wohl aber ohne Schwierigkeit mit Jod vierwerthige Verbindungen sich erhalten lassen, was um so merkwürdiger erscheinen muss, weil, wie früher erwähnt, bei dem Normal-

Digitized by Google

propylsulfin wohl sehr leicht ähnliche Verbindungen mit Chlor und Brom, aber nicht mit Jod erhalten werden können.

Platinisopropylsulfinjodid $J_2Pt(S.i\text{-}Pr_2J)_2$.

Aus Kaliumplatinjodid mit 2 Mol. Sulfid. Schwer in Alkohol, leicht in Chloroform löslich. Hübsche dichroitische Krystalle, in durchfallendem Lichte dunkelroth, in reflectirtem violett. Schmelzp. 139°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,77 %	20,81 %
J_4	54,10 „	54,42 „ .

Es möchte wohl selten der Einfluss des verschiedenen Baues eines Alkoholradikales, wie hier des Propyls und Isopropyls, so scharf hervortreten, wie in den fraglichen Sulfinverbindungen. Das beim Isopropyl, wie es scheint, gänzliche Fehlen der unsymmetrischen Stellung, die Beständigkeit des Chlorides gegen Silbersalze und das ganz abweichende Verhalten in Bezug auf die Tetraverbindungen sind allerdings auffallende Beispiele dieser Verschiedenheit.

IV. Sulfinverbindungen des Butyls, Isobutyls und Benzyls;

von

Hjalmar Löndahl.[1])

I. Normalbutyl $C_4H_9 = Bu$.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Radikale $\overset{II}{Pt}(SBu_2)_2$ sei es Semidisulfin $Pt\overset{SBu_2 . SBu_2}{—}$

oder Sulfin $Pt\overset{SBu_2}{\underset{SBu_2}{}}$.

Chloride.

Wie vom Normalpropyl, so giebt es auch hier drei Isomere, die sich theils durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether, theils durch ihre Schmelzpunkte, 77°, 40° und etwa 18°, von einander unterscheiden, indem die leichter schmelz-

[1]) Lunds Univ. Arsskrift Tom. XXIV.

Digitized by Google

baren auch leichter löslich sind. Bei der gewöhnlichen directen Darstellung (Sulfid und Platochlorkalium) entstehen die zwei letzteren neben einander, bei Gegenwart von Alkohol, wodurch die sonst langsame Einwirkung sehr erleichtert wird, auch das erste. In Bezug auf die Ansichten über die Constitution gilt ganz dasselbe wie bezüglich der Propylsulfinchloride. Lässt man die chemischen Gründe entscheiden, so wäre zunächst das am schwierigsten schmelzbare als das symmetrisch gebaute, also nach meiner Bezeichnung als β-Chlorid zu betrachten, indem es von überschüssigem Sulfid nicht verändert wird, während die anderen beiden dadurch verwandelt werden, dann von diesen das bei 40° schmelzende als unsymmetrisches α-Chlorid und das am leichtesten schmelz- und lösbare als Disulfindoppelsalz mit $PtCl_2$, wenn nicht möglicherweise als nur physikalisch isomeres, anzunehmen.

α-Chlorid.

Platobutylsemidisulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SBu_2 . SBu_2 . Cl \\ Cl\end{matrix}$

Nach Weibull γ-Chlorid.

Hauptprodukt bei der directen Darstellung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Grosse, orangegelbe Krystalle. Asymmetrisch. Schmelzp. 40°. Das Verhalten gegen Silbersalz beweist auch die Formel (vergl. das Nitrat).

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	34,92 %	34,89 %	—
S_2	11,47 „	10,53 „	—
Cl_2	12,72 „	—	12,39 %.

β-Chlorid. Platobutylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}SBu_2 . Cl \\ SBu_2 . Cl\end{matrix}$.

Direct bei Gegenwart von Alkohol oder wie sonst die β-Chloride. Lichter gelb als α, ins Grünliche. Vierseitige, asymmetrische Tafeln. Schmelzp. 77°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	34,95 %	35,16 %
S_2	11,47 „	10,98 „
Cl_2	12,72 „	12,92 „ .

Digitized by Google

Drittes Chlorid.

Disulfinchloroplatinit $Pt\begin{matrix}SBu_2 . SBu_2 . Cl . Cl\\SBu_2 . SBu_2 . Cl . Cl\end{matrix}Pt$.

Direct neben den anderen oder aus Disulfinchlorid (mit $4Bu_2S$) und Platochlorkalium, was der besondere Grund ist, warum Löndahl obige Formel annimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur kaum fest. Schmelzp. 17°—20°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Von Weibull, wie die entsprechende Propylverbindung, als einfaches Chlorid betrachtet.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	34,95 %	34,47 %
S_2	11,47 „	10,73 „
Cl_2	12,72 „	12,74 „

Platosulfinbromid $Pt(SBu_2Br)_2$.

Aus dem Sulfate mit KBr oder direct aus Platobromkalium. Braungelbe, rhombische Tafeln. Schmelzp. 65°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	30,14 %	30,20	30,24 %
S_2	9,89 „	8,78	9,90 „
Br_2	24,73 „	24,88	24,85 „

Sulfinjodid $Pt(SBu_2J)_2$.

Bereitet wie das vorige. Dunkelrothe, rhombische Tafeln. Schmelzp. 67°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	26,31 %	26,40	26,36 %
S_2	8,64 „	8,83	8,52 „
J_2	34,28 „	34,56	34,24 „

Sulfinnitrit $Pt(SBu_2 . ONO)_2$.

Direct aus Kaliumplatonitrit oder auf anderem Wege bildet sich nur eine Verbindung. Dicke, farblose, rhombische Krystalle. Schmelzp. 193°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	33,68 %	33,80 %	—
S_2	11,05 „	11,37 „	—
N_2	4,83 „	—	5,52 %.

Digitized by Google

Semidisulfinnitrat $Pt\begin{matrix}SBu_2 . SBu_2 . ONO_2\\ ONO_2\end{matrix}$.

Aus α-Chlorid mit Silbernitrat. Obgleich beide in alkoholischer Lösung angewandt wurden, geschah die Einwirkung augenscheinlich in zwei Stadien. Zuerst starke Fällung, dann sehr langsam und erst nach zwei Tagen einigermaassen vollständig, was immer auf die verschiedene Bindungsart der Chloratome hindeutet. Syrupdicke Flüssigkeit.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,92 %	32,54 %
N_2	4,58 „	3,98 „
Cl	—	1,29 „.

Radikal Disulfin $Pt\begin{matrix}SBu_2 . SBu_2\\ SBu_2 . SBu_2\end{matrix}$.

Die Erfahrung bezüglich dieser Verbindungen stimmt überhaupt mit den bei den übrigen Alkylen, z. B. dem Propyl, gewonnenen. Das Chlorid ist ölig und zersetzt sich äusserst leicht mit Silbersalz. Am beständigsten ist das Sulfat. Das Nitrit fehlt gänzlich.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Wie in der Regel geschieht, bilden sich die Verbindungen ohne Schwierigkeit. Die einzige genauer untersuchte war das

Tetrachlorid $Cl_2Pt(SBu_2Cl)_2$.

Aus β- oder α-Chlorid. Kleine, kaum messbare, gelbe Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,00 %	31,39 %
S_2	10,17 „	10,39 „
Cl_4	22,57 „	22,22 „.

II. Isobutyl $(CH_3)_2CH . CH_2 = i\text{-}Bu$.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Von den Chloriden $Pt(S . i\text{-}Bu_2)_2Cl_2$ sind zwei bekannt. Bei directer Bildung in Wasserlösung entsteht α, bei Gegen-

Digitized by Google

wart von Alkohol beide neben einander. Die unterscheidenden Merkmale sind dieselben wie beim Normalpropyl für α und β, d. h. das leichter schmelzbare und leichter in Aether lösliche ist α, das schwerer schmelz- und lösbare β. Die experimentellen Beweise dafür sind auch dieselben, nämlich einmal die Veränderung oder Nichtveränderung bei Einwirkung von Sulfid, sodann die sehr schwierige oder leichte Zersetzung durch Silbernitrat (vergl. die Nitrate).

α-Chlorid.

Platoisobutylsemidisulfinchlorid $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.S.i\text{-}Bu_2.Cl\\Cl\end{matrix}$.

Direct. Dünne, vierseitige, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 83°.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	34,95 %	34,48	33,99 %	—
S_2	11,47 „	—	11,61 „	—
Cl_2	12,72 „	12,44	12,54 „	—
C_{16}	34,41 „	—	—	35,04 %
N_{36}	6,45 „	—	—	6,97 „.

β-Chlorid.

Platoisobutylsulfinchlorid $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.Cl\\S.i\text{-}Bu_2.Cl\end{matrix}$

Wie gewöhnlich oder bei Gegenwart von Alkohol auch direct (vergl. oben). Schiefe, vierseitige, grünlichgelbe Tafeln. Monoklin. Schwerer in Alkohol und Aether löslich. Schmelzp. 139°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	34,95 %	34,87 %	—
S_2	11,47 „	11,36 „	—
Cl_2	12,72 „	11,59 „	—.
C_{16}	34,41 „	—	33,73 %
H_{36}	6,45 „	—	6,44 „.

Aus Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung scheiden sich Krystalle ab, die bald matt und undurchsichtig werden, was, wie zuerst Weibull beobachtete, auf der Gegenwart von Krystallchloroform oder Krystallschwefelkohlenstoff beruht. Mit jenem giebt es zwei Verbindungen:

Digitized by Google

β-Chlorid + $CHCl_3$ mit ber. 17,64%, gef. 17,23% $CHCl_3$ und β-Chlorid + $2CHCl_3$ mit ber. 29,99%, gef. 29,77% $CHCl_3$, mit diesem eine: β-Chlorid + CS_2. Letztere ist auch krystallographisch bestimmt.

Sulfinbromid $Pt(S.i\text{-}Bu_2.Br)_2$.

Aus β-Sulfat mit KBr oder auch direct. Dünne, sechsseitige Tafeln. Schmelzp. 143°—144°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,14 %	30,00 %
Br_2	24,73 „	25,30 „
S_2	9,89 „	9,35 „.

Sulfinjodid $Pt(S.i\text{-}Bu_2J)_2$.

Wie das vorige. Rothe, sechsseitige, rhombische Tafeln. Schmelzp. 187°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	26,31 %	26,34	26,33 %
S_2	8,64 „	8,79	—
J_2	34,28 „	—	34,52 „

Von Nitriten, sowie von den Nitraten, sind hier beide Formen beobachtet worden.

α-Nitrit. Semidisulfinnitrit $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.S.i\text{-}Bu_2.ONO \\ ONO\end{matrix}$.

Direct aus Kaliumplatonitrit mit dem Sulfide. Sehr kleine, vierseitige Tafeln, wahrscheinlich rhombisch. Schmelzpunkt 183° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	33,68 %	33,25 %	—
S_2	11,05 „	10,75 „	—
N_2	4,84 „	—	4,94 %.

β-Nitrit. Sulfinnitrit $Pt(S.i\text{-}Bu_2ONO)_2$.

Aus β-Sulfat mit Kaliumnitrit. Farblose, rhombische Tafeln. Schmelzp. 195° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	33,68 %	33,69 %
N_2	4,84 „	4,53 „.

Digitized by Google

α-Chloronitrat.

Semidisulfinchloronitrat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.S.i\text{-}Bu_2.ONO_2\\Cl\end{matrix}$.

α-Chlorid mit 2 Mol. Silbernitrat in Alkohollösung giebt bei Verdampfung des Lösungsmittels Krystalle dieser Verbindung neben etwas von einer zähen Substanz, die sich mit Alkohol entfernen liess. Leicht löslich in Chloroform und Aether. Kleine, schiefe, vierseitige Tafeln.

β-Nitrat. Sulfinnitrat $Pt(S.i\text{-}Bu_2.ONO_2)_2$.

β-Chlorid mit Silbernitrat in Alkohollösung wird sehr leicht vollständig zersetzt. In Wasser nicht, in Aether wenig, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. Farblose, schief abgestumpfte Prismen, nach Weibull rhombisch. a:b:c = 0,8054:1:0,9386.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,91 %	31,48 %
S_2	10,47 „	10,27 „.

Diese Nitrate sind allerdings von besonderem Interesse in Bezug auf die Frage über die Constitution der beiden Chloride, woraus sie gebildet werden.

β-Sulfat. Sulfinsulfat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.O\\S.i\text{-}Bu_2.O\end{matrix}SO_2 + 2H_2O$.

Aus β-Chlorid mit Silbersulfat in Wasserlösung. Nach freiwilligem Abdampfen wurde eine beigemischte zähe Substanz mit Aether entfernt und das Salz aus Alkohol, worin es sich sowie in Chloroform leicht löst, umkrystallisirt. Farblose, kleine Prismen mit schief abgestumpften Enden.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,50 %	31,75 %
S_3	15,51 „	15,55 „.

β-Chromat. Sulfinchromat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.O\\S.i\text{-}Bu_2.O\end{matrix}CrO_2$.

β-Sulfatlösung wird mit Kaliumchromat gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Rothe, wohl ausgebildete Prismen. Schmelzp. 154°.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	32,34 %	31,87 %
S_2	10,61 „	10,34 „
Cr	8,62 „	8,50 „.

Platoisobutylsulfinhydrat $Pt\begin{matrix}S.i\text{-}Bu_2.OH\\S.i\text{-}Bu_2.OH\end{matrix}$.

Wird aus β-Sulfat in nicht zu verdünnter Lösung die Schwefelsäure mit Barythydrat abgeschieden, so wird auch ein Theil des Sulfinhydrats als kleberige Substanz ausgefällt. Die Lösung reagirt alkalisch, scheint aber nicht Kohlensäure aufzunehmen. HCl fällt Chlorid. Gab bei 70° getrocknet:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	37,43 %	38,08 %.

Das Sulfinsulfid wurde aus Sulfatlösung mit K_2S als braune, ölige, allmählich erhärtende Fällung abgeschieden.

Die Disulfinverbindungen scheinen noch unbeständiger zu sein als beim Normalbutyl.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Ausser den gewöhnlichen Chlorirungs- oder Bromirungsmethoden mit Wasser, Chloroform u. s. w. hat Löndahl, wie es scheint, mit besonderem Vortheil eine neue Modification angewandt, indem er das trockne Pulver mit dem Salzbilder behandelte.

Platinisobutylsulfinchlorid $Cl_2Pt\begin{matrix}Si\text{-}Bu_2.Cl\\Si\text{-}Bu_2.Cl\end{matrix}$.

In Chloroformlösung. Gelbe, sechsseitige, recht dicke Tafeln. Monoklin. Schmelzp. 162°.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	31,00 %	30,62	30,30 %
S_2	10,17 „	—	10,04 „
Cl_2	22,57 „	—	23,25 „.

Bromid $Br_2Pt(Si\text{-}Bu_2Br)_2$.

Rubinrothe Prismen oder Tafeln. Monoklin. Schmelzpunkt 184°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,16 %	23,93 %.

Digitized by Google

Bromochlorid $Br_2Pt(Si\text{-}Bu_2Cl)_2$.

Aus β-Chlorid in Chloroformlösung. Rothgelbe Prismen. Monoklin. Schmelzp. 170°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,16 %	—
S_2	8,91 „	8,53 %.

Chlorobromid $Cl_2Pt(Si\text{-}Bu_2Br)_2$.

Trocknes gepulvertes β-Bromid wurde mit trocknem Chlor behandelt. Monokline Prismen. Farbe weniger dunkel als bei dem Bromochlorid. Schmelzp. 164°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,16 %	27,00 %
Cl_2	9,89 „	10,16 „
Br_2	22,28 „	22,90 „.

Superjodid $J_2Pt(S.i\text{-}Bu_2J)_2 + J_2$.

Aus Chloroformlösung des Jodids mit Jod in grossen Prismen von dunkler Farbe. Verliert Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur und geht bei 110° vollständig in β-Jodid über.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	15,61 %	15,60 %
J_6	61,01 „	62,85 „.

Superjodochlorid $J_2Pt(S.i\text{-}Bu_2.Cl)_2 + J_2$.

Aus β-Chlorid mit Jod in Chloroformlösung. Bildet sich auch, wenn nur 2 Atome Jod zugegen sind. Jod wird schon bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben. Grosse, dunkle, schief abgestumpfte Prismen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,29 %	18,56 %
S_2	6,00 „	5,67 „
Cl_2	6,66 „	6,39 „
J_4	47,65 „	46.43 „.

Bei der losen Bindung des überschüssigen Jods in diesen Verbindungen möchte es am ehesten mit Krystallwasser, Krystallchloroform u. s. w. zu vergleichen, also rein molekular aufzufassen sein.

Digitized by Google

Diplatinisobutylsulfinjodochlorid $\begin{matrix} J.\overset{IV}{Pt}(S.i\text{-}Bu_2.Cl)_2 \\ | \\ J.Pt(S.i\text{-}Bu_2.Cl)_2 \end{matrix}$.

Die Lösung (von β-Chlorid mit Jod in Chloroform), woraus sich das Superjodochlorid abgeschieden hat, setzt bei weiterem Eindampfen auch ein rothgelbes Krystallpulver ab, welches beim Behandeln mit Aether ungelöst bleibt. Aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol grosse sechsseitige Tafeln. Dieses Jodochlorid wird auch bei gelindem Erhitzen nicht zersetzt. Entspricht nach der Analyse am besten obiger Formel:

	Berechnet:		Gefunden:		
Pt	28,47 %		28,27	29,52	30,51 %
Cl_2	10,36 „	28,90	—	—	28,28 „ .
J_2	18,54 „		—	—	
S_2	9,34 „		—	9,67	—

Es wurden ferner Versuche angestellt, in dem Tetrachlorid das Chlor gegen Schwefelsäure und Salpetersäure zu vertauschen. Die Reaction mit den betreffenden Silbersalzen verlaufen jedoch nicht regelmässig und sehr schwierig vollständig. In dem Sulfate scheint die Schwefelsäure zum grössten Theil gegen OH ausgetauscht zu werden und statt des gesuchten Tetranitrates β-Nitrat zu entstehen.

III. Benzyl $C_6H_5.CH_2$ = Bz.

Isomere Formen sind hier nicht aufgefunden worden.

A. Verbindungen mit zweiwerthigem Platin.

Platobenzylsulfinchlorid $Pt(SBz_2Cl)_2$.

Die Reaction zwischen Benzylsulfid und Platochlorkaliumlösung geht ohne Zusatz von Alkohol sehr schwierig von Statten. Krystallisirt aus Chloroform oder damit gemischtem Alkohol in grünlichgelben Krystallen mit 1 Mol. Krystallchloroform (ber. 14,83 %, gef. 14,95 % nach Weibull), weshalb sie in der Luft bald matt werden. Schmelzpunkt 159°.

Digitized by Google

	Berechnet:	Gefunden:		
Pt	28,10 %	28,02	27,87 %	—
S_2	9,22 „	9,51	8,56 „	—
Cl_2	10,23 „	—	10,12 „	—
C_{28}	48,42 „	—	—	47,29 %
H_{28}	4,03 „	—	—	4,24 „

Bromid $Pt(SBz_2Br)_2$.

Direct aus Platobromkalium viel leichter als im vorigen Falle. Aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol erhält man neben einander Krystalle mit 1 Mol. Krystallchloroform und mit 1 Mol. Krystallalkohol (Weibull). Schmelzp. 139°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,90 %	25,04 %
S_2	8,17 „	8,06 „
Br_2	20,43 „	18,11 „

Jodid $Pt(SBz_2.J)_2$.

Direct aus Platojodkalium. Schiefe, vierseitige, rothe Prismen. Schmelzp. 129°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,23 %	21,75 %
S_2	7,30 „	7,59 „
J_4	28,96 „	28,48 „

Basisches Nitrat $Pt\begin{matrix}SBz.O.NO_2\\SBz.OH\end{matrix}$.

Durch Zersetzung des Nitrates aus dem Chlorid mit Silbersalz. In Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht lösliche, syrupöse Masse.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,78 %	27,69 %
S_2	9,12 „	8,36 „

Nitrit $Pt(SBz_2.ONO)_2$.

Direct mit Kaliumplatonitrit auch bei Gegenwart von Alkohol sehr träge. Krystallisirt aus Chloroform mit 2 Mol. davon, schnell verwitternd. Schmelzp. 126°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,27 %	26,56 %
N_2	3,92 „	4,09 „

Digitized by Google

nicht erhalten werden. Entweder keine Einwirkung oder beim Erhitzen Zersetzung.

B. Verbindungen mit vierwerthigem Platin.

Chlorid $Cl_2Pt(SBz_2 . Cl)_2$.

Hochgelbe Prismen. Schmelzp. 172° unter Schwärzung.

	Berechnet:		Gefunden:	
Pt	25,49 %		25,71	25,65 %
Cl_4	18,56 „		—	18,04 „.

Da das anfängliche Platochlorid von überschüssigem Sulfid nicht verändert wird, ist in obigen Formeln der symmetrische Bau des Radikals angenommen worden.

V. Ueber das Verhalten des Amylsulfids und einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Schwefelplatinbasen;

von

C. W. Blomstrand.

In meinem früher citirten älteren Aufsatze wurde auch (S. 196) ein Versuch mit dem Amylsulfid erwähnt, wobei statt des erwarteten Chlorides einer Platoamylbase vom vierwerthigen Schwefel eine vollkommen chlorfreie Platosamylverbindung des gewöhnlichen zweiwerthigen Schwefels erhalten wurde. Die Analyse des stark gelben, in Alkohol ganz unlöslichen Produktes gab nämlich, mit der Formel des Platosamylmercaptides $Pt\begin{matrix}S . C_5H_{11}\\S . C_5H_{11}\end{matrix}$ verglichen:

		Berechnet:		Gefunden:	
Pt	195	48,63 %		48,93	48,22 %
S_2	64	15,96 „		—	16,33 „
C_{10}	120	29,92 „		30,34	—
H_{22}	22	5,49 „		6,10	—
	401	100,00 %			

Digitized by Google

directer Einwirkung auf Platochlorkalium, also hier statt des Chlorides der einfachen, dort statt desjenigen der gemischten Schwefelbase. Ich hatte für den Augenblick keinen Anlass, über das abweichende Verhalten nachzudenken. und nahm es ohne weiteres als thatsächlich gegeben an, dass in diesem besonderen Falle, wie wahrscheinlich auch bei anderen schwächer wirkenden, kohlenstoffreicheren Alkoholradikalen, eine Zersetzung des Sulfides vor sich geht, indem ohne Erhöhung der Valenz des Schwefels die halbe Menge des Alkyles sich in Form von Chlorid abscheidet, nach der Formel (Amyl = A):

$$Pt\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}SA_2\\SA_2\end{matrix} = Pt\begin{matrix}SA\\SA\end{matrix} + 2\,ACl.$$

Wenn ich jetzt bei der Abfassung dieses Berichtes der Vollständigkeit wegen auch das Amylsulfid zu erwähnen hatte, konnte ich nicht umhin, diese auffallende Beweglichkeit eines an Schwefel gebundenen Alkyles allzu sonderbar zu finden. um nicht auf die Möglichkeit eines Irrthums bedacht zu sein. Das Alkylsulfid hatte sich ganz so verhalten, wie es von einem Sulfhydrate im Voraus zu erwarten war. Die Frage lag nahe: hatte ich vielleicht statt des Amylsulfids Amylsulfhydrat angewandt?

Erneute Versuche mit frisch dargestelltem und sorgfältig gereinigtem Amylsulfid haben diesen Verdacht bestätigt. Das Amylsulfid, wie aller Wahrscheinlichkeit nach sämmtliche Alkylsulfide, giebt mit Platinchlorür ein Additions- und nicht ein Zersetzungsprodukt, das normale Chlorid einer Schwefelplatosumbase und nicht eine Verbindung des zweiwerthigen Schwefels.

Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass ich bei den früheren Versuchen Amylsulfhydrat und gar nicht das Sulfid unter den Händen hatte. Das in geringer Menge gelegentlich vorräthige Präparat, welches ich für den ganz beiläufig angestellten Versuch benutzte, war als Amylsulfid käuflich erhalten, und es fiel mir nicht ein, an der Richtigkeit der Angabe zu zweifeln. Als Folge des Irrthums hatte ich eine

Digitized by Google

müssen. Jetzt hat sich nun gezeigt, dass die Regel (directe Addition von Alkylsulfiden, ganz wie von Ammoniak, zu Metallsalzen) keine Ausnahmen erleidet.

Die Ergebnisse der nun gemachten Versuche[1]) mögen zur Bestätigung des Angeführten kurz erwähnt werden.

Auf Platochlorkalium wirkt das Amylsulfid sehr träge und kaum nach Tagen ganz vollständig ein. Das halbflüssige, zuletzt erhärtende Produkt löst sich leicht in Alkohol und giebt wohl ausgebildete rothgelbe Krystalle vom Chloride $Pt\begin{matrix}SA_2 . SA_2 . Cl\\Cl\end{matrix}$:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,76 %	31,65 %.

Viel leichter, schon nach einer Viertelstunde, wird Platojodkaliumlösung durch 2 Mol. Amylsulfid völlig entfärbt. Das Jodid $Pt\begin{matrix}SA_2 . J\\SA_2 . J\end{matrix}$ ist leicht in Chloroform, schwer in Alkohol löslich. Rothe Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,46 %	24,00 %.

α-Aethylsulfinchlorid mit 2 Mol. Amylsulfid versetzt, giebt eine schmierige Masse und aus Alkohol, worin sich dieselbe leicht löst, lichtgelbe Krystallkrusten. Ob hierin, nach dem niedrigen Platingehalte zu urtheilen, unter vollständiger Verdrängung des Aethylsulfides ein isomeres Platosamylsulfinchlorid oder ein von Disulfinen verunreinigtes gemischtes Chlorid vorliegt, muss noch genauer ermittelt werden. Es handelte sich jetzt nur um den Nachweis, dass hier wie sonst bei den Alkylsulfiden nur von Reactionen des vierwerthigen Schwefels die Rede ist.

Die in dem früheren Aufsatze (a. a. O.) in Betreff des Amyls erwähnte Reaction mit α-Aethylsulfichlorid wäre nun in folgender Weise verändert zu formuliren:

$$Pt\begin{matrix}^{IV}\\Cl\end{matrix}\overset{}{SAe_2 . SAe_2 . Cl} + 2SAH = Pt\begin{matrix}^{II}\\SA\end{matrix}\overset{}{SA} + 2HCl + 2\overset{II}{S}Ae_2.$$

[1]) Während der Abfassung dieses Berichtes von Lund abwesend, verdanke ich Rudelius die Ausführung der Versuche.

Digitized by Google

ständig verdrängt. Aber bei der leichten Beweglichkeit und andererseits der augenscheinlich unzureichend positiven Wirksamkeit des Wasserstoffs kann die Reaction nicht anders verlaufen.

Noch einfacher erklärt sich die Reaction mit Platochlorkalium:

$$PtCl_2 + 2\overset{II}{S}AH = Pt\overset{II}{(S}A)_2 + 2HCl.$$

Sie bildet den natürlichen Uebergang zu der gewöhnlichen, vielfach benutzten mit der reinen Wasserstoffverbindung des Schwefels, wobei beide Wasserstoffatome in ähnlicher Weise abgeschieden werden:

$$PtCl_2 + \overset{II}{S}H_2 = Pt\overset{II}{S} + 2HCl.$$

In Bezug auf den Vergleich zwischen dem zwei- und vierwerthigen Schwefel und dem drei- und fünfwerthigen Stickstoff, welcher der Hauptgegenstand dieser ganzen Darlegung gewesen ist, bieten diese Reactionen insofern ein besonderes Interesse dar, dass sie sehr augenfällig hervortreten lassen, was in fraglicher Hinsicht die beiden Grundstoffe von einander unterscheidet.

Um als Basenbilder mehrwerthig zu wirken, muss der Schwefel unbedingt mit den entschiedener positiven und stärker bindenden Alkoholradikalen vereinigt sein. Es genügt nicht, dass zwei Alkyle oder bei Gegenwart eines ähnlich wirkenden Metalles neben diesem ein Alkyl zugegen sind. Auch der dritte Angriffspunkt muss als alkylbindend wirken. $Pt(SR)_2$ lässt sich ebensowenig wie PtS zu Salzsäure addiren, während bekanntlich sogar die reine Wasserstoffverbindung des dreiwerthigen Stickstoffs mit ungemeiner Leichtigkeit zu derlei Additionen fähig ist.

Es erklärt sich also ganz natürlich, dass zwischen Schwefel und Stickstoff auf der niedrigsten Sättigungsstufe (resp. 2 und 3) sich sehr wenige Berührungspunkte finden. Reactionen, wie die erwähnten beim Schwefel

$MCl + SRH = MSR + HCl$ und $2MCl + SH_2 = M_2S + 2HCl$,

Digitized by Google

entsprechenden Stickstoffverbindungen NR_2H, NR_2, NH_3 nicht ein. Um Metallen gegenüber als Amphid zu wirken, muss der dreiatomige Stickstoff theilweise schon negative Atome oder Atomcomplexe, welche die negative Thätigkeit des Ganzen erhöhen, wie z. B. in $\overset{III}{K.N}.CO$, binden. Nur in dem einzigen Falle bei dem zweiatomigen Quecksilber, wobei sich der Stickstoff ganz ausnahmsweise in zwei Punkten auf einmal angreifen lässt, könnte wirklich von einer Substitutionsreaction neben der normalen Additionsreaction die Rede sein, indem wir dort nebeneinander zu unterscheiden haben:

1. $$Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} = Hg\begin{matrix}NH_3.Cl\\NH_3.Cl\end{matrix}$$

und

2. $$Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} = HgNH + HCl + NH_4Cl,$$

jedoch immer noch mit dem auch in letzterem Falle sehr wesentlichem Unterschiede von der entsprechenden Schwefelreaction, dass, wie sonst überall, unter Steigerung des Atomwerthes ein Derivat des Ammoniumchlorides

$$\overset{III}{HgNH} + HCl = \overset{V}{HgNH_2}.Cl$$

unmittelbar entsteht.

Es wird allerdings, beiläufig gesagt, hiermit keineswegs die Existenz von Metallverbindungen geleugnet, in welchen der dreiatomige Stickstoff dem zweiatomigen Schwefel in den Metallsulfiden vollständig entspricht. Sie entstehen aber unter ganz anderen Umständen, als die hier fraglichen, oder wo eine jede Veranlassung zur Salzbildung von vornherein fehlt, wie z. B. das Zinkamid $Zn\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$, dem Sulfhydrate KSH völlig entsprechend, bei Zersetzung von Zinkäthyl durch Ammoniak mit dem gänzlich indifferenten Aethan C_2H_6 als Nebenprodukt, das Zinknitrid Zn_3N_2, entsprechend dem Sulfid ZnS, aus dem vorigen bei Zerstörung durch Hitze u. s. w. Durch ihre Unbeständigkeit erinnern sie übrigens an die

Digitized by Google

öfters heftig explosiven Ammoniakderivate von mehr negativen oder aus anderen Gründen nicht amminbildenden Grundstoffen, wie Jod, dem dreiwerthigen Golde[1]) u. s. w.

Die Entstehung von wahren Metallamminen setzt natürlich immer voraus, dass die beiden Angriffspunkte des fünfatomigen Stickstoffs mitwirken, und zwar unerlässlich so, dass nach der Reaction an dem einen derselben ein negatives Glied des Ganzen sich gebunden findet.

Wie aus unserer ganzen Darlegung erhellt, wiederholt sich nun vollständig dasselbe Spiel der überall thätigen, zur Salzbildung strebenden Kräfte bei Entstehung der Metallsulfinverbindungen des vieratomigen Schwefels, wenn nur die unerlässlichen Bedingungen erfüllt werden, um der an sich allzu entschieden negativen Natur des Grundstoffes entgegenzuwirken, d. h. wenn neben dem Metalle und dem negativen Gliede des zu bildenden Salzes statt Wasserstoff nur Alkoholradikale zugegen sind. Unter solchen Umständen macht sich die vollkommene Uebereinstimmung zwischen vieratomigem Schwefel und fünfatomigem Stickstoff erst vollständig geltend.

Wenn also nicht nur SM_2 sondern auch SMR dem zur Salzbildung durch Addition erregenden Einflusse von HCl vollkommen widersteht, so lässt sich dagegen mit aller Sicherheit annehmen, dass die Reaction ohne Schwierigkeit von Statten geht, wenn im letzteren Falle statt des Chlorids von Wasserstoff ein Alkylchlorid denselben Einfluss ausübt, nach der Formel:

$$\overset{II}{M}SR + RCl = \overset{IV}{M}SR_2 . Cl.$$

Die leichte Entstehung von den wahren Schwefelwasserstoffderivaten der Metalle, welche wir Mercaptide nennen, würde also für die Darstellung von Salzen der Metallschwefelbasen oder Metallsulfinen eine im vorigen nicht erwähnte einfache Methode ergeben. Sie wäre, um so zu sagen, eine Umkehrung des früher benutzten ($SR_2 + MCl = MSR_2 . Cl$) oder, wenn man so lieber will, der ursprünglichen Reaction von Oefele ($SR_2 + RCl = SR_3 . Cl$) noch mehr entsprechend.

[1]) Das einatomige mehr positive Gold giebt normale Amminsalze.

Digitized by Google

Man hätte demnach zur Darstellung von Platosulfinsalzen z. B. Aethylsulfhydrat in Platochlorkaliumlösung zu leiten und das trockene Produkt mit Jodäthyl oder einem anderen Alkyljodid zu behandeln, nach der allgemeinen Formel:

$$Pt\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix} + 2R'J = Pt\begin{matrix}SRR'.J\\SRR'.J\end{matrix}.$$

Die Reaction verdiente in doppelter Hinsicht experimentell geprüft zu werden.

Wenn beiderseits z. B. Aethyl angewandt wird, so kann es jedenfalls als unzweifelhaft betrachtet werden, dass das erhaltene Jodid nach der Formel $Pt\begin{matrix}SAe_2.J\\SAe_2.J\end{matrix}$ oder symmetrisch gebaut ist. Die Annahme, dass diese Formel dem schon bekannten, auf anderem Wege erhaltenen Platoäthylsulfinjodid zukommt, könnte also aus dem Bereiche der reinen Hypothese gehoben werden. Von noch grösserem Interesse würde es sein, das Additionsprodukt mit Aethylchlorid mit den beiden im Voraus bekannten isomeren Platosulfinchloriden des Aethyls zu vergleichen.

Die gemischten Platosulfinbasen, zu welchen man andererseits in directer Weise gelangen sollte (zum Unterschiede von den im Vorigen mehrmals erwähnten Isomeren, wie $Pt\begin{matrix}SAe_2.J\\SPr_2.J\end{matrix}$, mit zwei Alkylen an jedem Schwefelatom, wie $Pt\begin{matrix}SAePr.J\\SAePr.J\end{matrix}$), lassen sich natürlich auch nach der gewöhnlichen Methode erhalten, indem man, wie auch Rudelius bei schon angestellten Versuchen mit einigen solchen gethan hat, von dem im Voraus dargestellten gemischten Sulfide, wie Aethylpropylsulfid SAePr, ausgeht. Aber auch deshalb wäre die Methode in diesem besonderen Falle bemerkenswerth, weil sie Anlass geben könnte, die früher schon von mehreren Chemikern behandelte Frage über die Verschiedenheit oder Nichtverschiedenheit der Angriffspunkte des vieratomigen Schwefels in Rücksicht zu nehmen. Es wäre z. B. durch den Versuch zu entscheiden, ob die Additionsprodukte von $Pt(SC_2H_5)_2 + 2C_3H_7J$, von $Pt(SC_3H_7)_2 + 2C_2H_5J$

Digitized by Google

schiedener Weise darstellbaren Sulfinjodide von der Formel: $Pt(S(C_2H_5)(C_3H_7)J)_2$ mit einander vollkommen identisch sind oder nicht. Die Zahl der Variationen ist keine geringe und, abgesehen von der Möglichkeit einer Umlagerung, ihre Verschiedenheit in Bezug auf den inneren Bau des Ganzen nicht zweifelhaft. Was vor Allem dieser Untersuchungsmethode einen bestimmten Vorzug vor der früher angewandten verleihen möchte, ist die Beschaffenheit der Verbindungen, deren genauer Vergleich über den Einfluss der Angriffspunkte entscheiden soll, indem die reinen Alkylsulfinsalze, wie

$S(C_2H_5)_2 + C_3H_7Cl$, $S(C_2H_5)(C_3H_7) + C_2H_5Cl$ u. s. w.

bei weitem nicht so scharf markirte und genau zu bestimmende Eigenschaften zeigen, wie es die Haloidsalze und die Nitrite der Platosulfine thun, und zwar besonders in der Hinsicht, dass sie wegen ihrer in der Regel ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit zu der hierbei so besonders wichtigen genauen krystallographischen Bestimmung eine gute Gelegenheit darbieten möchten.

Aber auch ohne Rücksicht auf specielle Aufgaben, wie die hier flüchtig berührten, fehlt es allerdings nicht an Veranlassungen, die Frage über die Schwefelplatinbasen der verschiedenen Alkoholradikale noch weiter, als es schon geschehen ist, experimentell zu verfolgen.

Lund, September 1888.

Nachschrift. In Bezug auf das zuletzt Angeführte kann ich nicht unerwähnt lassen, dass es bei vorläufigen Versuchen, mit Jodäthyl und Platoamylsulfid so wie ferner mit Jodamyl und Platoäthylsulfid, sich jedenfalls gezeigt hat, dass die Addition unter Bildung von Sulfinjodiden wirklich, wie es erwartet war, wenn auch ziemlich träge, von Statten geht. Rücksichtlich der besonderen Frage über die gemischten Sulfine wird natürlich die Hauptschwierigkeit darin liegen, dass hier wie sonst in ähnlichen Fällen, die Möglichkeit einer gleichzeitigen Substitution nicht ausgeschlossen ist.

Lund, December 1888.

Digitized by Google

III. Abhandlung.

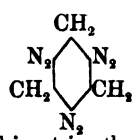
Ueber Tri-Azoverbindungen;

von

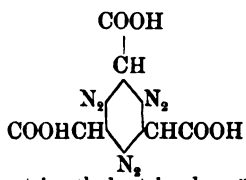
Th. Curtius und **J. Lang**.

Durch Einwirkung von concentrirtem wässrigem Aetzalkali in der Wärme auf Diazoessigäther entsteht, wie der eine von uns früher mitgetheilt hat[1]), das Alkalisalz einer stickstoffreichen Fettsäure, welche sich von den normalen diazotirten Säuren der aliphatischen Reihe wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie im freien Zustande beständig ist und beim Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme ihren Stickstoff in Gestalt von Hydrazin ausgiebt.

Dieser Säure kommt die Zusammensetzung $C_3H_3N_6\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ zu. Sie besitzt die dreifache Molekulargrösse der Diazoessigsäure und kann als Tricarbonsäure eines Triazotrimethylens aufgefasst werden. Da die Triazotrimethylentricarbonsäure durch Vereinigung dreier Moleküle Diazoessigsäure entsteht und zwar jedenfalls unter Umwandlung der an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Diazogruppen $\overset{|}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ in mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettete Azogruppen $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-N=N-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$, soll dieselbe als Tri-Azoessigsäure bezeichnet werden.



Triazotrimethylen



(Triazotrimethylentricarbonsäure =) Tri-Azoessigsäure.

[1]) Curtius, Ber. 20, 1632.

Digitized by Google

welch' letztere erst in einer späteren Abhandlung ausführlich erörtert werden sollen.

Darstellung von Tri-Azoessigsäure aus Diazoessigäther.

Durch zahlreiche Versuche wurde folgende Methode als die beste ermittelt: 80 Grm. Aetznatron werden in 120 Grm. Wasser in einem Literkolben aufgelöst, und zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung 50 Grm. Diazoessigäther in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln zufliessen gelassen. Der Diazoessigäther wird anfangs nur sehr langsam angegriffen, dann erfolgt plötzlich eine stürmische Reaction, nach deren Verlauf die Ausscheidung des gelbgefärbten Salzes beginnt, und welche nun auf weiteren Zusatz von Diazoessigäther auch ohne künstliche Zufuhr von Wärme regelmässig vorwärts schreitet. Der Inhalt des Kolbens bildet schliesslich eine gelbgefärbte, halbfeste Masse, welche nach dem Erkalten nicht mehr den charakteristischen Geruch des Diazoessigäthers besitzt. Bei dieser Reaction findet nur ausserordentlich geringe Stickstoffentwicklung statt; gegen ihr Ende kann etwas ammoniakalisch riechendes Gas nachgewiesen werden. Nach dem Erkalten des Inhaltes füllt man den Kolben mit etwa 95 procent. Alkohol und schüttelt gut durch, worauf die breiige Masse eine feinkörnige, krystallinische Struktur annimmt. Man lässt absitzen, giesst den Alkohol, in welchem das Salz vollkommen unlöslich ist, ab, und decantirt noch drei bis vier Mal mit je einem halben Liter frischen Alkohols, bevor man die Masse schliesslich absaugt. Das Salz wird drei Mal mit absolutem Alkohol und endlich mit Aether mehrmals gewaschen. Dasselbe bildet nach dem Trocknen auf dem Teller ein äusserst feinzertheiltes, hellgelbes, wenig hygroskopisches Pulver, welches aus winzigen anisotropen Nädelchen besteht.

Aus 50 Grm. Diazoessigäther erhält man 55—60 Grm. Natronsalz.

Da man einen grossen Ueberschuss an Aetznatron

Digitized by Google

anwenden muss, so ist die beschriebene sorgfältige Reinigung durchaus geboten. Zur Gewinnung der Tri-Azoessigsäure übergiesst man in einer Literflasche 100 Grm. Natronsalz mit einer Mischung von 450 Grm. Wasser und 200 Grm. conc. Schwefelsäure. Hierbei erfolgt sehr geringe Entwicklung von Kohlensäure.[1]) Man schüttelt gut durch, bis dieselbe beendet ist und lässt 12 Stunden stehen. Die abgeschiedene Säure wird abgesaugt, mit Eiswasser dreimal ausgewaschen und auf dem Teller an der Luft getrocknet. In diesem Zustande stellt sie eine goldgelbe, blättrige, glänzende Masse dar, welche von Natronsalzen nahezu vollkommen befreit ist und sofort einen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

Man kann auch die Gewinnung der Säure aus dem Rohnatronsalz in der Weise variiren, dass man dasselbe zunächst umkrystallisirt. Man löst das Salz in einem Kolben auf freiem Feuer unter tropfenweisem Zusatz von Schwefelsäure, bis die durch überschüssiges Aetznatron hervorgerufene alkalische Reaction verschwunden ist, in möglichst wenig kochendem Wasser, kühlt sofort mit Eis ab und trennt das ausgeschiedene Salz nach höchstens zweistündigem Stehen von der Lösung, indem man dasselbe, ohne weiter auszuwaschen, möglichst gut absaugt. Aus dem eiskalten Filtrat gewinnt man durch sofortigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine beträchtliche Menge reiner Tri-Azoessigsäure in blättrigen oder körnigen Krystallen. Krystallisirt man das Rohnatronsalz, ohne mit Schwefelsäure genau zu neutralisiren, aus Wasser um, und lässt das Filtrat des in viel geringerer Menge wieder ausgeschiedenen Salzes etwa zehn Stunden stehen, so fällt auf Zusalz von Mineralsäuren keine Tri-Azoessigsäure mehr aus; dieselbe ist nach der Gleichung $C_3H_3N_6(COOH)_3 = 3CO_2 + C_3H_6N_6$ unter Kohlensäureentwicklung in einen später zu beschreibenden Körper $C_3H_6N_6$ übergegangen.

Die Menge des ausgeschiedenen Natronsalzes ist nur dann beträchtlich, wenn man in der beschriebenen Weise

[1]) Fügt man zu dem Natronsalz zuerst Wasser und dann Schwefelsäure, so findet sehr lebhafte Gasentwicklung statt.

Digitized by Google

leiden, durch nochmaliges Umkrystallisiren völlig gereinigt werden.

Zur Darstellung der Säure aus diesem reinen Salze stellt man eine kalt gesättigte wässrige Lösung her, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und lässt mehrere Stunden stehen. Die Säure scheidet sich hierbei in kleinen, blitzenden, tieforangerothen Krystallen fast vollständig als pulveriger Niederschlag aus. Letzterer wird mit Eiswasser mehrmals gewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Einzig in dieser Form ergab die Säure eine ganz constante Zusammensetzung, welche der Formel $(CHN_2COOH)_3 + 3H_2O$ entspricht. Die blättrige Säure scheint dagegen mit 2 Mol. Wasser zu krystallisiren, der Schmelzpunkt beider Produkte ist übrigens derselbe. Nach dem Fällen und Auswaschen ist die Säure vollkommen rein, sie giebt keine Schwefelsäurereaction, zeigt einen scharfen Schmelzpunkt und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne Spuren zu hinterlassen.

Umkrystallisiren kann man Tri-Azoessigsäure aus heissem Wasser oder Eisessig nur unter grossen Verlusten. Aus anderen Lösungsmitteln, wie Aceton oder Alkohol, scheidet sie sich als unansehnliches Pulver aus.

Man kann bei der Darstellung der Säure auch vom Kalisalz ausgehen. Da die Tri-Azoessigsäure indessen aus ihrem Kalisalz durch Mineralsäuren niemalz frei von Alkali abgeschieden wird, so dass man das Produkt mehrmals aus heisser, verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren muss, empfielt sich diese Methode weniger.

Aetzkali greift Diazoessigäther in derselben wässrigen Verdünnung, welche bei der Darstellung des Natronsalzes angegeben wurde, viel schwerer an. Zur Darstellung von tri-azoessigsaurem Kali lässt man 50 Grm. Diazoessigäther zu 80 Grm. reinem Aetzkali, in 60 Grm. Wasser gelöst, zufliessen. Auch hier gewinnt man, indem im weiteren ganz wie bei der Darstellung des Natronsalzes verfahren wird, etwas mehr Kalisalz, als das Gewicht des angewandten Diazoessigäthers beträgt. Beim Umkrystallisiren zeigt sich

Digitized by Google

das durch überschüssiges Alkali stark verunreinigte Rohkalisalz weniger beständig. Es ist leichter löslich, als das Natronsalz, scheidet sich aber vollständiger und zwar in herrlichen, zolllangen, orangegelben Prismen aus der heissen, wässrigen Lösung aus, während das Natronsalz stets als körnige, aus feinen Nädelchen bestehende Masse erhalten wird.

Allgemeine Eigenschaften der Tri-Azoessigsäure.

Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$, aus der kalt gesättigten Lösung des Natronsalzes durch Fällen erhalten, krystallisirt in kleinen, blitzenden, tieforangegelben, vierseitig scharfwinklig begrenzten, optisch zweiaxigen Tafeln. In kaltem Wasser ist die Säure fast unlöslich. Von kochendem Wasser wird sie unter partieller Zersetzung (Hydrazinbildung) leicht aufgenommen. Sehr leicht löslich ist sie schon in kaltem, absolutem Alkohol. Von heissem Alkohol wird sie allmählich zersetzt. Sie löst sich ebenfalls in kaltem Aceton, dagegen nicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. Aus Eisessig kann man Tri-Azoessigsäure unter partieller Zersetzung ebenfalls umkrystallisiren. In Folge dieser Zersetzung scheiterten die Versuche zur Bestimmung ihres Molekulargewichts durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig nach Raoult's Methode.

Tri-Azoessigsäure zersetzt sich durch schnelles Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 149°, schmilzt bei 152° und bildet bei 155° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine farblose Flüssigkeit. Die Säure zersetzt sich, jedoch sehr langsam, schon durch längeres Erhitzen auf 60° unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung. Man kann daher den Krystallwassergehalt der Substanz nicht direct bestimmen. Auf dem Platinblech verzischt sie wie Schiesspulver unter Entwicklung von viel Blausäure. Tri-Azoessigsäure wird in alkoholischer Lösung von Jod nicht angegriffen, färbt sich mit den Dämpfen von salpetriger Säure carminroth (Bildung von Tri-Azoxyessigsäure), färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte grün, in der Wärme unter langsam auftretenden Reductionserscheinungen.

Digitized by Google

0,08139 Grm. C und 0,01505 Grm. H.

0,1728 Grm., mit CuO verbrannt, lieferten 42,6 Ccm. N bei 21° und 744 Mm.: entsprechend 0,04743 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$:		Gefunden:
C_6 = 72	23,07 %	22,64 %
H_{12} = 12	3,84 „	4,19 „
N_6 = 48	26,92 „	27,26 „
O_4 = 144	46,17 „	46,01 „
M = 132	100,00 %	100,00 %

$C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$ lufttrocken, scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung bei langsamem Erkalten in goldglänzenden, flimmernden Blättchen, bei raschem Erkalten in Nadeln aus. Diese Substanz zeigt dieselben Eigenschaften wie die Säure mit 3 Mol. Wasser.

1. 0,2503 Grm. lufttrockene Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0.2225 Grm. CO_2 und 0,0989 Grm. H_2O; entspr. 0,068 Grm. C und 0,01098 Grm. H.

0,1831 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 47,1 Ccm. N bei 22° und 742 Mm.; entspr. 0,05205 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1343 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1288 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O; entspr. 0,03349 Grm. C und 0,006722 Grm. H.

0,1426 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,6 Ccm. N bei 22° und 742 Mm.; entspr. 0,02277 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C_6 = 72	24,83 % C	24,25 C	24,94 % C
H_{10} = 10	3,44 „ H	4,39 H	5,00 „ H
N_6 = 84	28,23 „ N	28,43 N	28,00 „ N
O_8 = 128	43,50 „ O	42,93 O	42,06 „ O
M = 294	100,00 %	100,00	100,00 %

Man kann auch in dieser Säure den Krystallwassergehalt nicht für sich bestimmen, indem die Grenze, bei welcher die Abspaltung der Kohlensäure eintritt, sich nicht feststellen lässt.

Die Säure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ wurde aus kaltem Alkohol durch Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt und in Form eines feinen, gelben Krystallpulvers erhalten, welches aus winzigen, wenig regelmässigen, anisotropen Kryställchen

Digitized by Google

bestand. Die Analyse bewies, dass die Zusammensetzung der Substanz auch jetzt noch der Formel $C_3H_3N_6(COOH)_3+3H_2O$ entsprach.

0,2631 Grm., mit CuO verbrannt und im Sauerstoffstrom lange geglüht, gaben 0,2206 Grm. CO_2 und 0,0978 Grm. H_2O; entsprechend 0,06015 Grm. C und 0,0978 Grm. H.

0,1477 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,8 Ccm. N bei 48° und 736 Mm.; entspr. 0,04013 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. für $C_3H_3N_6(COOH)_3+3H_2O$:			Gefunden:
C_6	= 72	23,07 % C	22,86 % C
H_{12}	= 12	3,84 „ H	4,13 „ H
N_6	= 14	26,92 „ N	27,17 „ N
O_9	= 144	46,17 „ O	45,84 „ O
M	= 312	100,00 %	100,00 %

Salze der Tri-Azoessigsäure.

Die neutralen Salze der Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOR)_3$ enthalten ebenso wie die Tri-Azoessigäther das in der freien Säure auffallend fest gebundene Krystallwasser nicht mehr.

Tri-Azoessigsaures Kali $C_3H_3N_6(COOK)_3$ wird nach der bei der Darstellung der Säure angegebenen Methode gewonnen. Es krystallisirt aus heissem Wasser bei langsamer Abkühlung in orangegelben, rechtwinklig begrenzten, optisch zweiaxigen Prismen von beliebiger Grösse. Durch schnelles Abkühlen scheidet es sich in feinen, citrongelben Nädelchen aus. Das Salz ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heissem; durch kochendes Wasser wird es in reinem Zustande nicht verändert, ebensowenig durch Erhitzen auf 300°. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w.

1. 0,4795 Grm. gaben, mit chroms. Blei verbrannt, 0,3368 Grm. CO_2 u. 0,0484 Grm. H_2O; entspr. 0,09191 Grm. C u. 0,005377 Grm. H.

0,1198 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 Ccm. N bei 9,5° u. 738 Mm.; entspr. 0,0275 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

0,1048 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,0721 Grm. K_2SO_4; entspr. 0,03232 Grm. K.

2. 0,2662 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,1946 Grm. CO_2 u. 0,0313 Grm. H_2O; entspr. 0,05307 Grm. C u. 0,003477 Grm. H.

0,1300 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,0900 Grm. K_2SO_4; entspr. 0,04034 Grm. K.

Digitized by Google

C_6 = 72	19,37 % C	19,14 C	19,93 % C
H_3 = 3	0,80 „ H	1,12 H	1,30 „ H
N_6 = 84	22,58 „ N	22,95 N	— „ N
K_3 = 117	31,44 „ K	30,84 K	31,08 „ K
O_6 = 96	25,80 „ O	25,95 O	— „ O
M = 372	100,00 %	100,00	—

Tri-Azoessigsaures Natron $C_3H_3N_6(COONa)_3$. Wird nach der bei der Darstellung der Säure angegebenen Methode erhalten. Krystallisirt stets in winzigen, hellgelben, verfilzten Nädelchen, welche im Gegensatz zum Kalisalz eine unansehnliche Masse bilden. Das Salz ist in Wasser beträchtlich schwerer löslich, als das Kalisalz. Es wird durch Kochen mit Wasser ebenfalls nicht verändert und ist in Alkohol. Aether u. s. w. unlöslich.

1. 0,2873 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2326 Grm. CO_2 u. 0,0269 Grm. H_2O; entspr. 0,06345 Grm. C u. 0,002988 Grm H.

0,2699 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1752 Grm. Na_2SO_4; entspr. 0,05675 Grm. Na.

2. 0,3895 Grm. gaben, mit chroms. Blei verbrannt, 0,2998 Grm. CO_2 u. 0,0473 Grm. H_2O; entspr. 0,08177 Grm. C u. 0,005255 Grm. H.

0,2393 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1517 Grm. Na_2SO_4; entspr. 0,04915 Grm. Na.

Berechnet für $C_3H_3N_6(COONa)_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_6 = 72	22,22 % C	22,085 C	21,06 % C
H_3 = 3	0,92 „ H	1,04 H	1,35 „ H
Na = 69	21,29 „ Na	21,08 Na	20,53 „ Na

Tri-Azoessigsaures Ammonium $C_3H_3N_6(COONH_4)_3$ wurde durch Eindampfen der freien Säure mit Ammoniak im Vacuum erhalten.

Krystallisirt aus Wasser wie das Kalisalz in orangegelben, langen Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind und bei 222° schmelzen.

0,1371 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 51,6 Ccm. N bei 25° u. 739 Mm.; entspr. 0,0559 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_6(CO_2NH_4)_3$:		Gefunden:
N = 14	40,77 %	40,78 %.

Digitized by Google

Tri-Azoessigsaures Silber $C_3H_3N_6(CO_2.Ag)_3$ scheidet sich aus der wässrigen Lösung der reinen Alkalisalze als hellgelber, beim Trocknen nur wenig nachdunkelnder Niederschlag aus. Das Salz ist in Wasser unlöslich. Im trocknen Zustande verpufft es ziemlich heftig. Als der Körper feucht länger aufbewahrt und dann getrocknet wurde, explodirte er im Reagensrohr erhitzt jedesmal mit hellrothem Licht.

0,3030 Grm., bei 70° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1270 Grm. CO_2 u. 0,0222 Grm. H_2O; entspr. 0,03488 Grm. C u. 0,00247 Grm. H.

0,2084 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,7 Ccm. N bei 6° und 733 Mm.; entspr. 0,03018 Grm. N bei 0° 760 Mm.

Ber. für $C_3H_3N_6(CO_2Ag)_3$:		Gefunden:
$C_6 = 72$	12,39%	11,52%
$H_3 = 3$	0,86 „	0,81 „
$N_6 = 84$	14,48 „	14,48 „

Tri-Azoessigsaures Kupfer fällt auf Zusatz von Kupferacetat zu der wässrigen Lösung der Alkalisalze als tief dunkelgrüner, wenig löslicher Niederschlag aus. Das Mangansalz, lebhaft polarisirende, optisch zweiaxige Täfelchen, und das Bleisalz, weberschiffchenförmige, anisotrope Kryställchen, wurden ebenso, ersteres als bräunlicher, letzteres als hellgelber Niederschlag erhalten. Das Wismutsalz ist gelbgrün gefärbt. Das hellgelbe, feinpulverige Baryumsalz ist in Wasser ganz unlöslich.

Aether der Tri-Azoessigsäure.

Die Aether der Tri-Azoessigsäure theilen mit den Diazoessigaethern, mit denen sie polymer sind, die Eigenschaft, dass sie im Gegensatz zu den zugehörigen Säuren ungemeine Beständigkeit besitzen, und, wenn auch nur sehr schwer, mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Durch kochendes Wasser werden dieselben nicht angegriffen. Sie destilliren, namentlich bei Ausschluss des Sauerstoffs der Luft, partiell unzersetzt. Beim Behandeln mit Alkalien regeneriren sie die Alkalisalze, aus welchen die Tri-Azoessigsäure auf Zusatz von Mineralsäuren ausfällt, bei energischerer Einwirkung des Alkalis erleiden die Aether natürlich unter Kohlensäureabspaltung dieselbe Zersetzung, wie die freie Säure. Die

Digitized by Google

petriger Säure Carminfärbung.

Die Aether entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure bei Gegenwart von Benzol oder durch unmittelbare Einwirkung des Jodalkyls. Die Ausbeute ist gering, da namentlich ein Ueberschuss von Jodalkyl ausserordentlich schädlich wirkt. In letzterem Falle entstehen unkrystallisirbare, syrupförmige Körper, welche trimethylaminartig riechen und vielleicht Additionsproducte von Jodalkyl an Tri-Azoessigsäureäther repräsentiren. Das Kalisalz wird von Jodäthyl bei 100° im zugeschmolzenen Rohr nicht angegriffen.

Man digerirt am zweckmässigsten das reine Silbersalz wiederholt mit Jodäthyl oder einem Gemisch von Jodäthyl und Benzol auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbt, kocht mit Aether aus und verdampft das Filtrat im Luftstrom in der Kälte. Der Rückstand wird abgesaugt und aus heissem Aether oder Wasser umkrystallisirt.

Tri-Azoessigsäureäthyläther $C_3H_3N_6(CO_2C_2H_5)_3$ krystallisirt aus Aether in grossen, derben, morgenrothen Prismen von unvergleichlicher Schönheit, welche dem monosymmetrischen System angehören.

Herr Dr. Liweh hatte die Güte, die Krystalle zu messen und berichtet darüber folgendes:

Krystallsystem: monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1{,}2017 : 1 : 1{,}3614$$
$$\beta = 73° 45'.$$

Beobachtete Formen:

$\infty P \infty$ (010); $0P$ (001); $\infty P \frac{1}{2}$ (210); $\infty P \infty$ (100); $+P$ ($\bar{1}11$).

Winkeltabelle:

	Gemessen:	Berechnet:
$\bar{1}11 : 001$	= *47° 55′	—
$\bar{1}11 : 210$	= 58° 12′	58° 52′
$\bar{1}11 : 010$	= 54° 24′	55° 13′
$\bar{1}11 : 100$	= *74° 27′	—
$001 : 100$	= *73° 45′	—
$001 : 010$	= 90° —	90° —
$001 : 210$	= 76° 7′	75° 58′
$210 : 2\bar{1}0$	= 60° 4′	59° 56′

Digitized by Google

Tri-Azoessigäthyläther wird leicht von heissem, schwer von kaltem Aether aufgenommen. In kaltem Alkohol ist er leicht löslich, weniger in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Substanz nur sehr schwierig. Durch kochendes Wasser wird er nicht verändert. Der Aether schmilzt unter siedendem Wasser, löst sich dann und krystallisirt nach dem Erkalten in kleinen, glänzenden Prismen aus. Er schmilzt bei 110° völlig unzersetzt und lässt sich im Schmelzröhrchen von einer Stelle zur anderen sublimiren, destillirt aber bei gewöhnlichem Luftdruck gegen 270° unter starker Zersetzung. In Folge dessen gaben Dichtigkeitsbestimmungen, nach V. Meyer's Methode im Diphenylamin- oder Schwefelbade in einer Stickstoffathmosphäre ausgeführt, keine brauchbaren Resultate. Die Molekulargewichtsbestimmungen durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung ergaben indessen unzweifelhaft, dass das Molekül der Substanz dreimal so gross ist, wie dasjenige des gewöhnlichen Diazoessigäthers $CHN_2COOC_2H_5$. Letztere Versuche wurden mit gütiger Erlaubniss des Herrn Professor Dr. E. Wiedemann im hiesigen physikalischen Institute ausgeführt.

E = Erstarrungspunkt des angewandten Benzols.

E' = Erstarrungspunkt einer Auflösung von 0,406 Grm. Tri-Azoessigsäureäthyläther in 28,55 Grm. desselben Benzols.

C = E — E' beobachtete Depression.

A = für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Benzol berechnete Depression.

T = „molekulare Depression" des Benzols = 49.

M = T/A = gesuchte Molekulargrösse des Tri-Azoessigäthers.

	Gefunden:					Berechnet auf $C_2H_3N_6(CO_2C_2H_5)_3$:
	E	E'	C	A	M	M
Vers. 1:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342
„ 2:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342
„ 3:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342
„ 4:	5,81°	5,60°	0,21°	0,1477	332	342

0,2003 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3074 Grm. CO_2 und 0,0989 Grm. H_2O; entspr. 0,08382 Grm. C u. 0,01098 Grm. H.

0,0975 Grm., mit CuO verbrannt, lieferten 21,7 Ccm. N, bei 21° und 742 Mm.; entspr. 0,02418 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Digitized by Google

H_{18}	= 18	5,26 „	5,49 „
N_6	= 84	24,56 „	24,80 „
O_6	= 96	28,08 „	27,87 „
M	= 342	100,00 %	100,00 %

Tri-Azoessigsäure-Methyläther $C_3H_3N_6(CO_2CH_3)_3$ bildet sich erst durch längere Einwirkung von Jodmethyl auf tri-azoessigsaures Silber. Der Körper ist in Aether sehr schwer löslich und krystallisirt schlecht daraus. Aus Wasser scheidet sich der Aether in kleinen, gestreiften, scharf rechtwinklig begrenzten, optisch zweiaxigen, ziegelrothen Tafeln aus. In Wasser ist er viel leichter löslich als der Aethyläther. Er schmilzt bei 167° bis 168° unzersetzt, sublimirt im Schmelzröhrchen von einer Stelle zur andern, zersetzt sich aber beim Destilliren noch stärker, als der Aethyläther.

0,1306 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1715 Grm. CO_2 und 0,0520 Grm. H_2O; entspr. 0,0468 Grm. C u. 0,00577 Grm. H.

0,0514 Grm., mit CuO verbrannt, gaben 12,5 Ccm. N bei 15° u. 730 Mm.; entspr. 0,01421 Grm. N bei 0° 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_6(CO_2CH_3)_3$:			Gefunden:
C_9	= 124	36,00 % C	35,83 % C
H_{12}	= 12	4,00 „ H	4,42 „ H
N_6	= 84	28,00 „ N	27,65 „ N
O_6	= 96	32,00 „ O	32,10 „ O
M	= 300	100,00 %	100,00 %

Tri-Azoessigsäureisopropyläther, aus Isopropyljodid und tri-azoessigsaurem Silber gewonnen, erstarrt nur sehr schwierig krystallinisch zu kleinen Nadelbüschelchen und ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Tri-Azoacetamid $C_3H_3N_6(CONH_2)_3$ kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Tri-Azoessigäther bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen von Diazoessigäther mit concentrirtem wässrigen Ammoniak gewonnen werden.

Digitized by Google

a. Darstellung aus Tri-Azoessigäther.

Tri-Azoessigäther wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Es scheidet sich sofort unter Hellfärbung der vorher dunkelgefärbten Lösung Tri-Azoacetamid als hellgelbes Krystallpulver ab. Leitet man Ammoniakgas in eine kalt gesättigte wässrige Lösung des Aethers bei 0°, so scheidet sich ebenfalls Tri-Azoacetamid als hellgelbes Pulver ab, während sich die überstehende Flüssigkeit tief roth färbt.

Man filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Wir haben kein Lösungsmittel gefunden, aus welchem man Tri-Azoacetamid umkrystallisiren könnte.

b. Darstellung aus Diazoessigäther.

Alkoholisches Ammoniak wirkt merkwürdigerweise auf Diazoessigäther selbst im zugeschmolzenen Rohr bei 100° nur äusserst langsam ein.[1])

Erhitzt man dagegen Diazoessigäther mit zwei Volumen concentrirtem wässrigem Ammoniak so lange auf dem Wasserbade, bis das Oel vollkommen gelöst ist, so scheidet sich nach dem Erkalten Tri-Azoacetamid in schönen, blättrigen Krystallen aus. Die Ausbeute ist gering und lässt sich durch fortgesetztes Erhitzen nur wenig steigern, da die Tri-Azoessigsäure schliesslich durch Ammoniak unter Kohlensäureabspaltung zersetzt wird.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus Diazoessigäther Tri-Azoacetamid in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man eine Lösung von Diazoessigäther in concentrirtem wässrigem Ammoniak längere Zeit stehen lässt. Die Hauptmenge des Diazoessigäthers geht dabei in gewöhnliches Diazoacetamid[2]) über, welches gelöst bleibt und durch Verdunsten der Flüssigkeit gewonnen wird.

Tri-Azoacetamid $C_3H_3N_6(CONH_2)_3$, polymer mit Diazoacetamid, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 410.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 411.

Digitized by Google

Alkalien entwickelt es Ammoniak und geht in das Kalisalz der Tri-Azoessigsäure über, aus welchem die Säure isolirt und mit der auf anderem Wege gewonnenen Säure identificirt wurde. Der Körper giebt mit Salpetersäure die für alle Tri-Azoderivate charakteristische Carminfärbung.

0,0599 Grm. gaben, mit CuO verbrannt und lange im Sauerstoffstrom geglüht, 0,0620 Grm. CO_2 u. 0,019 Grm. H_2O; entspr. 0,0169 Grm. C u. 0,002111 Grm. H.

0,0480 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,9 Ccm N bei 15,5° u. 745 Mm.; entspr. 0,002393 Grm. N bei 0° 760 Mm.

Ber. auf $C_3H_3N_3(CONH_2)_3$:			Gefunden:	
C_6 = 48	28,32 %	C	28,23 %	C
H_9 = 5	3,53 „	H	3,52 „	H
N_9 = 96	49,40 „	N	49,86 „	N
O_3 = 137	18,84 „	O	18,39 „	O
M = 287	100.00 %		100,00 %	

Tri-Azimidoacetamid (Pseudodiazoacetamid)

$$C_3HN_4(NH)_2\left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$$

Dieser Körper ist von dem einen von uns früher unter dem Namen Pseudodiazoacetamid beschrieben worden.[1]) Tri-Azimidoacetamid, polymer mit Diazoacetamid, isomer mit Tri-Azoacetamid, bildet sich nur bei strenger Winterkälte durch Einwirkung von ganz concentrirtem wässrigen Ammoniak auf Diazoessigäther.

Die Substanz verhält sich im Gegensatz zu Tri-Azoacetamid wie eine starke Säure, indem zwei Wasserstoffatome durch alle Metalle vertreten werden können. Da dieser Körper seiner Zusammensetzung nach kein freies Carboxyl enthalten kann, sind es höchst wahrscheinlich die Wasserstoffatome zweier Imidogruppen, welche dieser Substitution fähig sind; derselbe soll daher als Tri-Azimidoacetamid bezeichnet werden. Tri-Azimidoacetamid ist von Tri-Azo-

[1]) Curtius: Ber. 18, 1282; ferner „Diazoverbindungen der Fettreihe", S. 102 ff.

Digitized by Google

acetamid in physicalischer Beziehung total verschieden. Durch Kochen mit Säuren liefert es unter Gasentwicklung ebenfalls Hydrazin, eine Eigenschaft, welche von dem einen von uns anfangs nicht erkannt wurde. In Folge dessen ist einiges von dem früher Mitgetheilten zu berichtigen. Neue umfassendere Studien haben über diesen Körper, von welchem seiner Zeit dem einen von uns nur etwa 5 Grm. zur Untersuchung zu Gebote standen, noch nicht wieder angestellt werden können, da derselbe, wie es scheint, nur bei lange andauernder, gleichmässiger Winterkälte in grösseren Mengen gewonnen werden kann. Die constitutionellen Beziehungen zwischen Tri-Azoacetamid und Tri-Azimidoacetamid werden in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

Tri-Azimidoacetamid $C_3HN_4(NH)_2(CONH_2)_3$ wird aus einer abgekühlten concentrirten wässrigen Lösung seines Ammonsalzes durch Essigsäure als hochgelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver ausgefällt. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure auf einer porösen Platte in Vacuum getrocknet.

2. 0,1696 Grm. gaben, mit CuO verbrannt[1]), 0,1791 Grm. CO_2; entspr. 0,04884 Grm. C.

1. 0,1734 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1835 Grm. CO_2 u. 0,0579 Grm. H_2O; entspr. 0,05004 Grm. C u. 0,006433 Grm. H.

1. 0,0860 Grm. gaben bei 7° u. 712 Mm. 37,4 Ccm. N; entspr. 0,042476 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

	Berechnet auf $(C_3H_3N_5O)x$:		Gefunden: 1.	2.
C_2 = 24	28,23 % C		28,87 % C	28,79 % C
H_3 = 3	3,53 „ H		3,71 „ H	—
N_5 = 42	49,41 „ N		49,39 „ N	—
O = 16	18,83 „ O		18,03 „ O	—
M = (85)x	100,00 %		100,00 %	—

[1]) Die Kohlenstoffbestimmungen des Tri-Azimidoacetamids und seiner Salze, welche nach dem Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd in einem Platinschiffchen im Luftstrom bewerkstelligt wurden, fielen stets zu hoch aus, weil der bei der Zersetzung auftretende Stickstoff in aussergewöhnlicher Menge Verbindungen mit Sauerstoff eingeht. Die entstehenden Gase wurden trotz der grossen Oberfläche des vorgelegten Kupfers nicht vollständig reducirt. Bei den Verbrennungen von nicht polymeren fetten Diazoverbindungen wurde das Auftreten von salpetriger Säure nicht beobachtet.

Digitized by Google

welches unter dem Mikroskop betrachtet aus sehr kleinen mehr oder weniger regelmässig begrenzten, quadratischen Blättchen besteht. Dieselben lassen das Licht mit lebhaft gelber Farbe durchfallen und sind anisotrop. In kaltem Wasser, verdünnter Säure und in Eisessig ist es schwer löslich und erleidet erst nach längerer Zeit durch Berührung mit diesen Körpern eine Zersetzung, welche sich durch Bildung von Gasbläschen an den Wandungen der Gefässe bemerkbar macht. In Alkohol, in Aether, Benzol u. s. w. ist es so gut wie unlöslich.

Tri-Azimidoacetamid röthet deutlich blaues Lackmuspapier und zwar verhält es sich wie eine zweibasische Säure, indem zwei Atome Wassertoff durch Schwermetalle oder durch Ammonium, Kalium und Natrium vertreten werden können. Diese Salze sind zum Theil schwer löslich. — Mit verdünnter Natronlauge übergossen, entwickelt das Amid schon in der Kälte lebhaft Ammoniak. Ein gelb gefärbtes Natronsalz bleibt zurück. Kocht man Tri-Azimidoacetamid mit Barytwasser, so scheidet sich unter Ammoniakentwicklung ein schwer lösliches Barytsalz aus. Von Jod wird es nur schwierig angegriffen und geht damit nicht in Dijodacetamid über. Kocht man Tri-Azimidoacetamid mit verdünnten Mineralsäuren, so entfärbt sich die Lösung unter Gasentwicklung. Die letztere besteht aus Kohlensäure. Ob nebenbei auch Stickstoff entbunden wird, ist noch nicht nachgewiesen. In der Lösung befindet sich das betreffende Salz des Hydrazins neben Ammonsalzen.

Tri-Azimidoacetamid verpufft nach längerem Trocknen im Vacuum, wenn man es im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 132° bis 133°. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, flammt es wie Schiesspulver auf. Erhitzt mau den Körper stark im Reagensrohr, so wird unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes viel Blausäure entwickelt; gleichzeitig entsteht ein weisses Sublimat. Neutralisirt man die Lösung von Tri-Azimidoacetamid in Wasser mit Ammoniak, so schlägt die hochgelbe Farbe der Flüssigkeit in hellgelb um. Das in

Digitized by Google

derselben nun enthaltene Ammonsalz ist beträchtlich heller gelb gefärbt, als die ursprüngliche Säure. Auf Zusatz von Essigsäure wird die frühere Färbung wieder hergestellt. Tri-Azimidoazoacetamid färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte lebhaft grün (Diazoacetamid blutroth). Beim Kochen damit entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Silber und Queksilber werden erst durch Kochen mit Tri-Azimidoacetamid aus den Lösungen ihrer Salze reducirt.

Salze des Tri-Azimidoacetamids.

Tri-Azimidoacetamid-Ammonium,

$$C_3HN_4(N.NH_4)_2(CONH_2)_3,$$

scheidet sich bei der oben angegebenen Behandlung von Diazoessigäther mit Ammoniak in citronengelben, nadelförmigen Krystallen aus.

7 Grm. Diazoessigsäuremethyläther mit 60 Ccm. 25procent. Ammoniak im Rohr eingeschlossen, gaben nach 12 Tagen bei strenger Winterkälte 0,8 Grm. Tri-Azimidoacetamidammonium. Die Bildung des Körpers schreitet nur ausserordentlich langsam vorwärts.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als durchsichtige, wohl ausgebildete, rechtwinklig begrenzte Tafeln von rein gelber Farbe. Sie sind lebhaft anisotrop, löschen parallel ihren Kanten aus und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. In kaltem Wasser ist dieses Salz ziemlich schwer löslich. Trägt man den Körper in verdünnte kalte Natronlauge ein, so wird sofort Ammoniak abgespalten. Die trockne Substanz verliert im Vacuum über Schwefelsäure kein Ammoniak. Essigsäure fällt, wie schon erwähnt, aus der wässrigen Lösung die freie Säure. Tri-Azimidoacetamidammonium schmilzt gegen 155° unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es sehr lebhaft.

1. 0,28905 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2807 Grm. CO_2 u. 0,12815 Grm. H_2O; entspr. 0,07656 Grm. C u. 0,01423 Grm. H.

2. 0,2143 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2081 Grm. CO_2 u. 0,0945 Grm. H_2O; entspr. 0,05675 Grm C u. 0,01050 Grm. H.

Digitized by Google

1. 0,0885 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 9° u. 711 Mm. 41,7 Ccm. N; entspr. 0,04687 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,0777 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° u. 723 Mm. 36,2 Ccm. N; entspr. 0,04081 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Berechnet auf $C_3HN_4(N.NH_4)_2(CONH_2)_3$ [1]		Gefunden: 1.		2.	
C_6 = 72	25,00 % C	26,49 %	C	26,48 %	C
H_{15} = 15	5,19 „ H	4,92 „	H	4,90 „	H
N_{11} = 154	53,28 „ N	52,97 „	N	52,81 „	N
O_3 = 48	16,53 „ O	15,62 „	O	15,81 „	O
M = 289	100,00 %	100,00 %		100,00 %	

Aus diesem Ammoniumsalz lassen sich mit Leichtigkeit die übrigen Salze des Tri-Azimidoacetamids darstellen.

Baryumacetat und Natriumnitrat geben zu der mässig concentrirten Lösung des Salzes gefügt keine Niederschläge. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht:

Tri-Azimidoacetamidsilber,

$$C_3HN_4(NAg)_2(CONH_2)_3 + 1^1/_2\,H_2O,$$

als voluminöser, eigelber Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist und beim Erwärmen damit sofort Silber reducirt. Dieser überaus lichtempfindliche Körper bildet mikroskopische, gelb durchscheinende, schwach anisotrope Kryställchen, welche beim Erhitzen wie Schiesspulver verpuffen.

Der Gehalt an Silber und Stickstoff entspricht genau dem Verhältniss von 2:9. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure scheint der Körper noch $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche noch nicht direct bestimmt werden konnten.

1. 0,05245 Grm. hinterliessen durch Glühen 0,02285 Grm. Ag.

2. 0,06915 Grm. hinterliessen durch Glühen 0,0303 Grm. Ag.

---

[1]) In Bezug auf diese Analysen gilt ganz besonders die bei dem Tri-Azimidoacetamid selbst gemachte Anmerkung. Obgleich die Gesammtanalyse der Formel $(C_2H_3N_2O)_2 . NH_3$ besser Rechnung trägt,

Berechnet:		Gefunden:	
C_4	25,7 % C	26,5 %	C
H_9	4,8 „ H	4,9 „	H
N_5	52,4 „ N	52,9 „	N

spricht das gefundene Verhältniss von Silber zu Stickstoff wie 2:9 des aus diesem Ammoniumsalze dargestellten Silbersalzes nachdrücklich zu Gunsten der Formel $(C_2H_3N_3O)_3 . 2NH_3$.

Digitized by Google

0,1472 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 0° und 715 Mm. 33,3 Ccm. N; entspr. 0,03765 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf $C_3HN_4(NAg)_2(CONH_2)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
$N_9 = 126$	25,40 % N	25,58 % N	—
$Ag_2 = 216$	43,54 „ Ag	43,57 „ Ag	43,81 % Ag

Tri-Azimidoacetamid-Quecksilber, durch Fällen einer wässrigen Lösung von Tri-Azimidoacetamid mit Mercuronitrat dargestellt, bildet ein sehr beständiges, grünlichgelbes Pulver, welches das Licht mit gelber Farbe durchfallen lässt und zwischen gekreuzten Nicols stark anisotrop erscheint. Es verpufft beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; die Lösung giebt beim Kochen metallisches Quecksilber.

Das Kupfersalz, durch Kupferacetat gefällt, bildet einen rothbraunen, schwer löslichen Niederschlag, welcher das Licht in dünnen Schichten gelb durchscheinen lässt.

Das Bleisalz, welches auf Zusatz von Bleinitrat ausgeschieden wird, ist hellgelb und in viel kaltem Wasser löslich.

Verhalten der Tri-Azoessigsäure beim Erhitzen.

Erhitzt man Tri-Azoessigsäure im Schmelzröhrchen, so ergiebt sich, gleichgültig ob schneller oder langsamer erwärmt wird, stets dieselbe Schmelztemperatur. Als die Säure, welche mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt, mehrere Tage im Acetonbad einer Temperatur von 60° ausgesetzt wurde, zeigte sich, dass die Substanz sehr bald mehr an Gewicht verlor, als dem Verlust von 2 Mol. Wasser entsprechen konnte; es konnte leicht nachgewiesen werden, dass Kohlensäure fortging.

Versuch. 0,5678 Grm. Tri-Azoessigsäure von der Zusammensetzung $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$ wurden sechzig Stunden im Acetonbad erhitzt, wobei in je 10 Stunden das Gewicht der Säure um $2\frac{1}{2}$—3 Mgrm. abnahm. Die Substanz blieb pulverförmig und trocken, die goldgelbe Farbe ging aber sehr bald in eine gelblichweisse über. Als der Körper hierauf bei 100° weiter erhitzt wurde, erlitt er noch

Digitized by Google

nach dem Herausnehmen aus dem Thermostaten jedesmal zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. Nach dem Eintritt des Schmelzens wurde das Gewicht sehr bald constant. Der Verlust betrug 0,3185 Grm. = 56,1 %. — Berechnet man, dass die Säure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$ ausser den 2 Mol. Krystallwasser noch 3 Mol. Kohlensäure verlieren kann, so entspricht dies einem Verlust von 57,15 %. Der zurückbleibenden Substanz musste also die Zusammensetzung von Tri-Azoessigsäure minus $(2H_2O + 3CO_2)$ zukommen.

Der zurückbleibende Körper besitzt in der That diese Zusammensetzung, er ist vollkommen einheitlicher Natur. Der krystallinische Rückstand, wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, worauf sich die Substanz in farblosen, zolllangen Prismen ausschied.

1. 0,1296 Grm. gaben beim Verbrennen mit CuO 0,1353 Grm. CO_2 u. 0,0610 Grm. H_2O; entspr. 0,0369 Grm. C u. 0,00677 Grm. H.

0,1163 Grm., mit CuO verbrannt, gaben 68,4 Ccm. N bei 16° u. 740 Mm.; entspr. 0,07761 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

2. 0,1711 Grm., ebenso behandelt, gaben 101,6 Ccm. N bei 15° u. 732 Mm.; entspr. 0,1145 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

3. 0,087 Grm. (von einer anderen Darstellung) gaben, mit CuO verbrannt, 514 Ccm. N bei 17° u. 731 Mm.; entspr. 0,05731 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Berechnet für $C_3N_6H_6$:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_3 = 36	28,57 % C		28,47 % C	—	—
H_6 = 6	4,76 „ H		5,23 „ H	—	—
N_6 = 84	66,67 „ N		66,78 „ N	66,91 %	65,88 %
M = 126	100,00 %		100,43 %		

Bestimmung des Molekulargewichts durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wässrigen Lösung.

E = Erstarrungspunkt des Wassers.

E' = Erstarrungspunkt einer Auflösung von 0,325 Grm. in 15,0 Grm. dieses Wassers.

C = E – E' = beobachtete Depression.

A = für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Wasser berechnete Depression.

Digitized by Google

T = „molekulare Depression" des Wassers = 19.
M = T/A = gesuchte Molekulargrösse.

	Gefunden:					Ber. auf $C_3H_6N_6$:
	E	E'	C	A	M	M
Vers. 1.	0,50°	0,15°	0,35°	0,1615	118	126
„ 2.	0,50°	0,15°	0,35°	0,1615	118	126
„ 3.	0,50°	0,15°	0,35°	0,1615	118	126

Diese Substanz $C_3N_6H_6$ ist polymer mit Cyanamid und von diesem Körper gänzlich verschieden. Sie schmilzt bei 78° und kann bis auf 180° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Sie ist überaus hygroskopisch, leicht löslich in warmem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Aus Aether-Alkohol krystallisirt der Körper in rhombischen, farblosen Tafeln. Er reagirt auf blaues Lackmuspapier schwach sauer, färbt Fehling's Lösung grün, eine Färbung, die durch Kochen nicht verändert wird, und giebt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge kein ammoniakalisches Gas aus. Durch concentrirte Alkalien und Mineralsäuren wird die Substanz unter Bildung von Blausäure und Ammoniak angegriffen.

Salze des Körpers $C_3H_6N_6$. (Trimethintriazimid.)[1])

Der Körper $C_3H_6N_6$, welcher den umgelagerten Kern der Tri-Azoessigsäure repräsentirt:

$$C_3H_3N_6(COOH)_3 - 3\,CO_2 = C_3H_6N_6$$

besitzt schwach sauren Charakter. Er vereinigt sich mit 2 oder 3 Mol. Metallsalz, wie Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, zu gut charakterisirten Additionsprodukten. —

Die Verbindung $C_3N_6H_6 + 2\,NO_3Ag$ fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung des Körpers als weisser Niederschlag aus.

Das Salz ist in Wasser sehr schwer, sehr leicht in Salpetersäure löslich. Es ist selbst beim Kochen mit Wasser beständig, und unempfindlich gegen das Licht. Im feuchten Zustande im Reagensrohr erhitzt, verpufft es mit glänzender,

[1]) Vergleiche die später folgende Abhandlung über die Constitution der Tri-Azoessigsäure.

Digitized by Google

säure riechendes Gas entwickelt.

0,2123 Grm. hinterliessen beim starken Glühen 0,0975 Grm. Silber.

0,1420 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,0401 Grm. CO_2 u. 0,0215 Grm. H_2O; entspr. 0,010935 Grm. C u. 0,002388 Grm. H.

0,0969 Grm. mit CuO verbrannt, lieferten 21,3 Ccm. N bei 18° u. 736 Mm.; entspr. 0,02381 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. für $C_3H_6N_6 + 2NO_3Ag$:			Gefunden:
Ag_2 = 216	46,35 %	Ag	45,92 % Ag
C_3 = 36	7,72 „	C	7,70 „ C
H_6 = 6	1,28 „	H	1,58 „ H
N_8 = 112	24,04 „	N	24,57 „ N
O_6 = 96	20,61 „	O	20,23 „ O
M = 466	100,00 %		100,00 %

$C_3H_6N_6 + 3HgCl_2$ fällt als weisser, schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man eine wässrige Lösung des Körpers $C_3H_6N_6$ mit Sublimat versetzt. Das Salz krystallisirt in rechtwinklig begrenzten, anisotropen Tafeln und ist an der Luft sehr beständig.

0,274 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, bei 22,5° u. 743 Mm. 26 Ccm. N; entspr. 0,002882 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

0,1555 Grm. gaben 0,1420 Grm. AgCl; entspr. 0,03514 Grm. Cl.

Ber. auf $C_3H_6N_6 + 3HgCl_2$:			Gefunden:
N_6 = 84	8,95 %	N	10,52 % N
Cl_6 = 213	22,69 „	Cl	22,59 „ Cl

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, dass Tri-Azoessigsäure durch anhaltendes Erhitzen auf 100° glatt nach der Gleichung:

$$C_3H_3N_6\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} = 3CO_2 + C_3H_6N_6$$

in Kohlensäure und den Körper $C_3H_6N_6$ zerfällt.

Einwirkung von Alkalien und von Ammoniak auf Tri-Azoessigsäure.

Tri-Azoessigsäure erleidet durch Alkalien eine ganz ähnliche Zersetzung wie beim Erhitzen für sich. Es werden die Carboxylgruppen der Säure nach und nach als Kohlen-

Digitized by Google

Zusammensetzung obenan der Formel CN_2H_2 entspricht, welcher aber weder mit dem vorhin beschriebenen Körper $C_3N_6H_6$ noch mit Cyanamid identisch ist.

Erhitzt man das Kalisalz der Tri-Azoessigsäure bei der Darstellung aus Diazoessigäther noch längere Zeit nach dem Eintragen des Aethers in der überschüssigen, sehr concentrirten Lauge, so wird die hochgelbe Masse allmählich entfärbt und beim Ansäuren des in Wasser gelösten Produktes fällt weder Tri-Azoessigsäure, noch überhaupt eine schwerlösliche Verbindung mehr aus. Die Tri-Azoessigsäure wird bei dieser Operation schliesslich vollständig in Kohlensäure und die Verbindung $(CN_2H_2)x$ gespalten.

In einem Falle gelang es, diese Zersetzung so zu leiten, dass nur eine der drei Carboxylgruppen der Tri-Azoessigsäure verloren ging, also eine Dicarbonsäure des Kernes $C_3N_6H_6$ erhalten blieb.

30 Grm. rohes tri-azoessigsaures Kali wurden mit 130 Grm. wässriger Kalilauge (1 : 1) gekocht, bis völlige Lösung eintrat. Durch Alkohol wurde jetzt ein öliges, kaum noch gelbgefärbtes Kalisalz ausgefällt. Dasselbe wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen und mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Ströme von Kohlensäure gingen fort, und reichliche Mengen einer weissen Substanz wurden ausgefällt, welche noch durch Kaliumsulfat verunreinigt war. Diese neue Substanz löst sich leicht in verdünnten Säuren, wie in verdünnten Alkalien auf. Sie kann durch vorsichtigen abwechselnden Zusatz von Base und Säure gelöst und wieder ausgefällt werden. Die Analyse ergab annähernd die Formel $C_5H_6N_6O_4$, eine Formel, welche der Zusammensetzung der Tri-Azoessigsäure minus 1 Kohlensäure entspricht:

$$C_3H_4N_6\begin{cases}COOH\\COOH.\end{cases}$$

0,1849 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1826 Grm. CO_2 und 0,0654 Grm. H_2O; entspr. 0,04979 Grm. C u. 0,007266 Grm. H.

0,1892 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 70,0 Ccm. N bei 24° u. 748 Mm.; entspr. 0,0767 Grm. bei 0° u. 760 Mm.

Digitized by Google

Ber. auf $C_5H_6N_6O_4$:		Gefunden:
$C_5 = 60$	28,03 %	26,74 % C
$H_6 = 6$	2,80 „	3,96 „ H
$N_6 = 84$	39,25 „	40,53 „ N
$O_4 = 64$	29,92 „	28,77 „ O
$M = 214$	100,00 %	100,00 %

Diese Dicarbonsäure ist farblos und schwer löslich in heissem Wasser. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser geht der grösste Theil unter Kohlensäureentwicklung in eine Verbindung über, die beim Erkalten nicht mehr ausfällt. Der unzersetzt ausfallende Theil, welcher zur Analyse benutzt wurde, bildet ein lockeres Pulver, welches aus winzigen, lebhaft polarisirenden, an beiden Enden zugespitzten Täfelchen besteht. Die Krystalle schmolzen bei 170° unter Kohlensäureentwicklung und reagirten sauer. Kocht man diese Dicarbonsäure mit Fehling's Lösung, so wird die letztere nicht verändert; beim Erhitzen mit Alkalilauge wird kein Ammoniak entwickelt. Beim Erhitzen für sich verhält sie sich gerade wie Tri-Azoessigsäure. Sie verlor bei längerem Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt ihre beiden Carboxyle in Form von CO_2, und der geschmolzene Rückstand erstarrte wieder krystallinisch zu einem in Wasser leicht löslichen Körper, welcher aber nicht bei 78°, sondern bei 145° schmolz. Er krystallisirt aus Wasser in sehr schönen, anisotropen Rosetten. Im Uebrigen ist diese Substanz der aus Tri-Azoessigsäure durch Erhitzen erhaltenen in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich. Sie ergiebt bei der Analyse die Zusammensetzung $(CN_2H_2)x$.

0,2512 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2645 Grm. CO_2 und 0,1226 Grm. H_2O; entspr. 0,07213 Grm. C u. 0,01362 Grm. H.

Ber. auf $C_3H_6N_6$:		Gefunden:
$C_3 = 36$	28,56 % C	28,72 % C
$H_6 = 6$	4,76 „ H	5,42 „ H

Das Silbernitratdoppelsalz, welches auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der wässrigen Lösung als weisser, unlöslicher Niederschlag ausfällt, hat ebenfalls die Zusammensetzung $C_3N_6H_6 + 2\,NO_3Ag$. Aus letzterer geht hervor, dass diesem aus der Dicarbonsäure $H_4N_6(COOH)_2$ durch

Digitized by Google

scheinlich die Formel $C_3N_6H_6$ zukommt.

0,1785 Grm. Silberdoppelsalz hinterliessen nach starkem Glühen 0,0823 Grm. Ag.

Ber. auf $C_3N_6H_6+2NO_3Ag$:		Gefunden:
$Ag_2 = 216$	46,35 % Ag	46,11 % Ag

Der Körper $C_3N_6H_6$, aus Tri-Azoessigsäure durch Erhitzen erhalten, ist aber als isomer mit der aus der Dicarbonsäure $C_3H_4N_6(COOH)_2$ durch Erhitzen gewonnenen Substanz $C_3H_6N_6$ zu betrachten, da die Schmelzpunkte beider Produkte um 67° differiren.

Ganz verdünnte Alkalien wirken ebenfalls auf Tri-Azoessigsäure, und zwar beim Stehen in wässriger Lösung schon in der Kälte unter Abspaltung sämmtlicher Carboxylgruppen ein. Löst man das Natronsalz in Wasser und setzt verdünnte Lauge zu, so fällt beim Ansäuren nach kurzer Zeit keine Tri-Azoessigsäure mehr aus. Es entweicht Kohlensäure und, wenn man durch die deutlich saure Lösung einen Dampfstrom leitet, geht ein stark alkalisch reagirender Körper über, welcher in seinem Geruch an ein Gemisch von Blausäure und Cyangas erinnert. Dampft man das wässrige Destillat dieser Base mit Salzsäure ein, so hinterbleibt nur Chlorammonium, während Cyan und wahrscheinlich auch Blausäure entweicht. Versetzt man dagegen das Destillat mit Silbernitrat oder mit Quecksilberchlorid, so fallen schwerlösliche Verbindungen der Base nieder, welche in ihrer Zusammensetzung von den vorhin beschriebenen völlig verschieden sind. Die Silberverbindung ist ein normales Salz, dessen einfachste Zusammensetzung der Formel CN_2Ag_2 entspricht, das Quecksilbersalz hat die Zusammensetzung $C_3N_6H_6+HgCl_2$.

Die Silberverbindung ist mit Cyanamidsilber nicht identisch, da sie farblos ist. Die freie Base selbst zu isoliren ist noch nicht gelungen. Aus der Quecksilberchloridverbindung scheint hervorzugehen, dass auch dieser Base die Molekulargrösse $C_3H_6N_6$ zukommt.

Das Silbersalz $(CN_2Ag_2)x$ bildet kleine, anisotrope Kryställchen.

Digitized by Google

0,3539 Grm., mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,0595 Grm. CO_2 u. 0,0062 Grm. H_2O; entspr. 0,01623 Grm. C u. 0,0007 Grm. H.

0,2646 Grm. gaben nach Carius 0,2954 Grm. AgCl; entspr. 0,2223 Grm. Ag.

Ber. auf $(CN_2Ag_2)x$:		Gefunden:
$Ag_2 = 216$	84,38 % Ag	84,06 % Ag
$C = 12$	4,68 „ C	4,59 „ C

Die Silberverbindung enthält also keinen Wasserstoff mehr.

Das Quecksilbersalz $C_3N_6H_6 + HgCl_2$ fällt amorph aus.

0,1082 Grm. gaben 0,0766 Grm. AgCl; entspr. 0,0189 Grm. Cl.

0,1883 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36,4 Cm. N bei 24° u. 744 Mm.; entspr. 0,040297 Grm. N bei 0° u. 760 Mm.

Ber. für $C_3N_6H_6 + HgCl_2$:		Gefunden:
$N_6 = 84$	21,21 % N	21,40 % N
$Cl_2 = 71$	17,67 „ Cl	17,52 „ Cl

In demselben Sinne, wie Alkalien auf Tri-Azoessigsäure einwirken, wirkt auch concentrirtes wässriges Ammoniak auf das aus gewöhnlichem Diazoessigäther entstehende Tri-Azoacetamid unter Kohlensäureabspaltung zersetzend ein. Erhitzt man Triazoessigäther längere Zeit (16 Stunden) mit 2 Volumen concentrirtem wässrigen Ammoniak, so erstarrt der dunkelgefärbte Inhalt des Rohres neben wenig ausgeschiedenem Tri-Azoacetamid zu einer gallertartigen Masse, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und durch Alkohol als farbloses Pulver ausgefällt werden kann. Diese Substanz geht mit Wasserdämpfen unter Verbreitung des vorhin beschriebenen Geruches nach Cyangas und Blausäure als stark alkalisch reagirende Base über. Dieselbe ist offenbar mit der zuletzt beschriebenen identisch, denn das Destillat gab ebenfalls das weisse, schwerlösliche Silbersalz von der Zusammensetzung $(CN_2Ag_2)x$.

0,2205 Grm. gaben, nach Carius, 0,2465 Grm. AgCl; entspr. 0,18544 Grm. Ag.

Ber. für $(CN_2Ag_2)x$:		Gefunden:
$Ag_2 = 216$	84,38 %	84,10 %

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass aus Tri-Azoessigsäure durch Erhitzen und durch Einwirkung von

Digitized by Google

Körper von der einfachsten Zusammensetzung CN_2H_2 erhalten werden.

Die Molekulargrösse einer dieser Verbindungen ist mit Sicherheit als $C_3H_6N_6$ erkannt worden. Aus den Doppelsalzen geht aber für alle diese Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass sie dieselbe Molekulargrösse besitzen. Mit Cyanamid ist jedenfalls keine dieser Substanzen identisch.

Art der Darstellung	Schmelzpunkt	Reaction d. Subst.	Fällung mit $AgNO_3$	Fällung mit $HgCl_2$
1. $C_3H_6N_6$ Durch Erhitzen von Tri-Azoessigs. auf 100° erhalten	78°	schwach sauer	$C_3H_6N_6 + 2AgNO_3$	$C_3H_6N_6 + 3HgCl_2$
2. $C_3H_6N_6$ Durch Erhitzen der Dicarbonsäure $C_3H_4N_6(COOH)_2$ auf 170° erhalten	145°	neutral (?)	$C_3H_6N_6 + 2AgNO_3$	(?)
3. $C_3H_6N_6$ Durch Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak auf Tri-Azoessigsäure, resp. direct auf Diazoessigäther erhalten	reine Base noch nicht isolirt	stark alkalisch	$C_3Ag_6N_6$	$C_3H_6N_6 + HgCl_2$

Tri-Azoessigsäure und salpetrige Säure.

Die Verbindungen der Tri-Azoessigsäure färbten sich oft schon beim Stehen an der Luft in wässriger Lösung sehr schön rosa. Alle Derivate dieser Säure, wie auch das Tri-Azimidoacetamid und seine Verbindungen werden prachtvoll carminroth gefärbt, wenn man einen Tropfen rauchender Salpetersäure in die Lösungen bringt, oder die Dämpfe derselben auf die festen Körper einwirken lässt. Leitet man die Dämpfe, welche sich durch Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure entwickeln, über trockne Tri-Azo-

Digitized by Google

essigsäure, so verwandelt sich dieselbe sehr schnell in eine prachtvoll carminroth gefärbte Säure. Leitet man die Gase in die mit Eis gekühlte Lösung von tri-azoessigsaurem Natron, so fällt dieselbe Säure in glänzenden, carminrothen, anisotropen Blättern aus. Dieselben verändern sich nicht beim Liegen an der Luft, lösen sich mit orangegelber Farbe in Alkalien und fallen auf sofortigen Zusatz von Säuren aus dieser Lösung wieder carminroth aus. Lässt man die alkalische Lösung aber nur kurze Zeit stehen, so wird durch Säuren keine rothe Substanz mehr ausgeschieden. Diese Säure verpufft im Schmelzrohr gegen 140°. Im Reagensrohr erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung eines carminrothen Dampfes, welcher sich an den Wänden in rothen Krystallfäden niederschlägt.

Dieser herrlich gefärbte Körper geht, wie die Analyse lehrte, aus der Tri-Azoessigsäure dadurch hervor, dass 3 Sauerstoffatome aufgenommen werden. Vielleicht ist derselbe daher als Tri-Azoxyessigsäure aufzufassen. Diese Säure, welche noch nicht weiter untersucht worden ist, unterschied sich in der Analyse von der Tri-Azoessigsäure $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ nur durch ihren bedeutend geringeren Wasserstoffgehalt. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_3H_3N_6O_3(COOH)_3$.

Erlangen, chemisches Laboratorium der Universität, im August 1888.

Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen;

von

C. Rammelsberg.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche betreffen die aus Quecksilberoxyd und Ammoniak entstehende Verbindung und die Salze, welche dieselbe bildet, insbesondere den sogenannten weissen Präcipitat. Sie schliessen sich an die

Digitized by Google

früheren Arbeiten von Millon, Heyl und Anderen an, und dürften einige neue Gesichtspunkte darbieten.

I. Quecksilberoxyd und Ammoniak.

Das zu den Versuchen benutzte gelbe amorphe Quecksilberoxyd fand ich, entsprechend den älteren Angaben, aber im Widerspruch mit einer Behauptung Carnelley's, wasserfrei.

A. Verhalten gegen Ammoniakgas. — Das blassgelbe Produkt, welches bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, erwies sich sowohl durch die Gewichtszunahme des Oxyds als auch bei der Analyse als $2HgO + NH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:	
Hg	89,08	88,43	88,59 %
O	7,13	—	—
NH_3	3,79	3,74	4,03 „
	100,00		

Dasselbe Resultat hatte Weyl erhalten, allein seine Angaben, der Körper verliere an der Luft Ammoniak, und dasselbe sei bei Behandlung mit Wasser der Fall, fand ich nicht bestätigt.

Weder an der Luft noch in Wasser verliert die Verbindung Ammoniak; auch durch Kochen mit Wasser ändert sie sich nicht. Ja, selbst durch starke Basen wird sie kaum angegriffen, und bei anhaltendem Kochen mit Natronlauge wurden nur 0,23 % Ammoniak frei.

Ebenso wenig kann ich die Behauptung Weyl's, dass beim Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure Ammoniak fortgehe, als richtig bezeichnen.

Die von mir angewandten Trocknungsmittel: gebrannter Kalk, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, hatten ganz gleiche Wirkung. Der Gewichtsverlust wird nach einiger Zeit constant, und die Substanz besitzt dann eine hellbräunliche Farbe.

Der Gewichtsverlust betrug in allen Fällen 3,93 % bis 4,28 %, im Mittel 4,1 %. Hieraus, sowie aus der Analyse der getrockneten Substanz folgt, dass die Verbindung $2HgO + NH_3$ beim Trocknen die Hälfte des Sauerstoffs

Digitized by Google

und zwei Drittel des Wasserstoffs als Wasser verliert, und sich in Hg_2ONH verwandelt. Sie muss dann enthalten:

Hg	92,81	
N	3,25 = NH_3	3,74.

In der That ergab ihre Analyse: Hg 91,38 und NH_3 3,82, zum Beweise, dass in ihr noch immer N:2Hg ist.

Wird aber die Substanz erwärmt, so entweicht Ammoniak; man bemerkt dies schon bei 100°, und eine bis 120° erhitzte Probe ergab nur noch 0,8 At. N gegen 2Hg. Es war mithin $^1/_5$ des Ammoniaks fortgegangen.

Die aus HgO und NH_3 entstandene Verbindung muss die Bestandtheile des letzteren, N:3H, enthalten. Eine Bildung von NH_2 würde ein Freiwerden von Wasser zur Folge haben, was nicht der Fall ist. Andererseits kann sie nicht Ammoniak enthalten, weil starke Basen ohne Einwirkung sind.

Man darf daher wohl annehmen, dass dieser Körper das Hydrat eines Mercurammonhydroxyds sei,

$$NHg_2.OH + H_2O,$$

welches beim Trocknen das Hydratwasser verliert.

Seine basischen Eigenschaften ergeben sich aus seinem Verhalten gegen Säuren, wie wir weiterhin sehen werden.

B. Verhalten gegen wässriges Ammoniak. — Der blassgelbe Körper, in welchen Quecksilberoxyd sich umwandelt, wenn es kalt oder heiss mit Ammoniakflüssigkeit behandelt wird, wurde von Kane zwar untersucht; jedoch erst Millon wies nach, dass auch in diesem Produkt auf 1 Mol. Ammoniak 1 Mol. Quecksilberoxyd enthalten sind. Man bezeichnet es gewöhnlich als Millon's Basis.

Nach Millon ist es:

$$2HgO + NH_3 + H_2O.$$

Eine spätere Arbeit von Gerresheim[1]) theilt der Substanz nur halb soviel Wasser zu,

$$2(2HgO + NH_3) + H_2O.$$

Bei meinen Versuchen, zu welchen das Material so lange

[1]) Ann. Chem. **195**, 373 (1879).

Digitized by Google

zwischen Papier gepresst war, bis dieses nicht mehr feucht wurde, ergab sich für Proben verschiedener Darstellungen ein ziemlich gleichbleibender Gehalt an Quecksilber und Ammoniak, insofern gefunden wurde:

	Quecksilber	Ammoniak
1.	86,66	3,66
2.	86,73	—
3.	87,06	3,78
4.	86,20	3,77
5.	86,92	3,42
6.	86,96	—
Mittel	86,75	3,66

Hiernach liegt der Wassergehalt in der Mitte zwischen den beiden oben angeführten, und die Formel:

$$3(2HgO + NH_3) + 2H_2O$$

erfordert:

Hg	86,77
O	6,94
NH_3	3,69
H_2O	2,60
	100,00

In der That verliert die Substanz beim Stehen über Trockenmitteln nur 2,5 %.

Während also die auf trocknem Wege dargestellte Verbindung 4,1 % Wasser abgiebt, verliert Millon's Basis nur 2,5 %. Erst beim Trocknen unter Anwendung von Wärme, d. h. bei 75°—80° wird der Gewichtsverlust auch bei ihr = 4 % oder etwas grösser, weil gleichzeitig schon etwas Ammoniak entweicht.

Mithin ist Millon's Basis nach dem Trocknen von gleicher Zusammensetzung wie die auf trocknem Wege entstandene Verbindung. Aber während diese beim Trocknen H_2O verliert, bleibt jene bei gewöhnlicher Temperatur unverändert.

Sind nun beide nur durch die Menge des Hydratwassers verschieden bei sonst gleicher Constitution, d. h. ist Millons Basis:

$$3(NHg_2 . OH) + 5H_2O$$

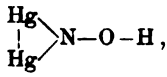
und verliert beim Trocknen nur $^2/_5$ des Wassers, den Rest aber erst beim Erwärmen, während die auf trocknem Wege

Digitized by Google

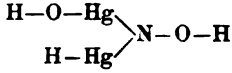
oder ist ihre Constitution eine andere? Jedenfalls liefern beide Körper mit Säuren dieselben Salze.

Was im übrigen das Verhalten von Millon's Basis gegen Wasser und Alkalien betrifft, so ist sie auch in dieser Hinsicht der auf trocknem Wege entstehenden Verbindung ganz gleich, denn bei anhaltendem Sieden mit Wasser gab sie nur 0,05 %, und mit Natronlauge nur 0,17 % Ammoniak. was den Angaben Millon's widerspricht.

Allerdings kann man die Constitution beider Körper verschieden auffassen, wenn man sich die auf trocknem Wege entstehende Verbindung als



Millon's Basis als



denkt.

II. Mercurammonchlorid.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure verwandelt die beiden besprochenen Körper in ein unlösliches, blassgelben Chlorid.

Es wird aber auch durch Erhitzen des sogenannten weissen Präcipitats mit Wasser, besser mit Kali- oder Natronlauge erhalten, und wurde früher wohl als basischer Präcipitat bezeichnet.

1. Aus der auf trocknem Wege dargestellten Basis.
2. Aus Millon's Basis.
3. Aus weissem Präcipitat.

	1.	2.	3.
Quecksilber . .	87,26	86,10	86,83
Chlor	7,56	7,40	7,40
Ammmoniak . .	3,92	3,67	3,36
Wasser	—	—	3,44.

Die schon von Kane gegebene Formel:

$$Hg_2OClNH_2$$

erfordert:

Digitized by Google

O	16	3,42	
N	14	3,00 = NH_3	3,64
2H	2	0,43 = H_2O	3,85
	467,5	100,00	

Das Wasser entweicht erst bei 200° vollständig, wobei das Chlorid mit hellgelber Farbe zurückbleibt.

Die Verbindung ist Mercurammonchloridhydrat,

$$NHg_2 . Cl + H_2O.$$

Doppelsalze von Mercurammonchlorid und Ammonchlorid. (Weisser Präcipitat.)

Mercurammonchlorid verbindet sich mit Chlorammonium in zwei Verhältnissen. Beide Verbindungen heissen weisser Präcipitat. Durch Wasser werden sie, besonders in der Wärme, leicht in beide Chloride zersetzt, so dass Chlorammonium sich löst, und Mercurammonchlorid zurückbleibt.

Schon im Jahre 1856 bewies Kane, dass der Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in überschüssigem Ammoniak bildet, keinen Sauerstoff enthält, und Ullgren bestätigte die von Jenem gefundene Zusammensetzung $HgClNH_2$. Die Substanz schmilzt beim Erhitzen nicht, und erhielt den Namen „unschmelzbarer Präcipitat", seit Wöhler einen schmelzbaren Präcipitat als officinelles Präparat vorgefunden hatte.

Sonderbarer Weise ist eigentlich dieses letztere, wenn auch nicht rein, das ursprüngliche Präparat der Pharmakopöen, meist durch Fällung einer Lösung von Ammon-Quecksilberchlorid durch kohlensaure Alkalien dargestellt.

In einer ausführlichen Arbeit hat Krug nämlich nachgewiesen, dass auf diesem Wege stets Gemenge beider Präcipitate erhalten werden, die im Gehalt an Quecksilber von 67 %—81,5 % variiren.

Während über den unschmelzbaren Präcipitat nichts wesentlich Neues zu sagen ist, will ich hier die Bildungsweise des schmelzbaren anführen, bei welcher die Gegenwart von Chlorammonium im Ueberschuss Hauptbedingung ist.

Digitized by Google

2. Ammoniak scheidet aus dem Filtrat noch eine gewisse Menge ab. (Analyse 2.)

3. Amorphes Quecksilberoxyd verwandelt sich beim Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren Präcipitat. (Analyse 3.)

4. In einer grösseren Menge Salmiaklösung löst es sich schliesslich vollständig auf. Ammoniak fällt die Lösung. (Analyse 4.)

5. Millon's Basis verhält sich wie Quecksilberoxyd. Ammoniak schlägt denselben Körper nieder. (Analyse 5.)

	1.	2.	3.	4.	5.
Quecksilber . . .	67,70	67,44	66,23	66,24	66,90
Chlor	22,53	21,83	22,74	21,51	23,92
Ammoniak	10,78	10,16	10,81	10,80	9,87

Der schmelzbare Präcipitat ist also, wie schon Kane behauptet hat, $HgCl_2N_2H_6$, und muss enthalten:

Hg	200	65,57	
2 Cl	71	23,28	
2 N	28	9,18	NH_3 11,15
6 H	6	1,97	
	305	100,00	

Wohl hat man für beide Präcipitate Formeln vorgeschlagen, z. B. für den

unschmelzbaren $Hg\begin{cases}Cl\\NH_2\end{cases}$ schmelzbaren $Hg\begin{cases}NH_3.Cl\\NH_3.Cl\end{cases}$.

Allein diese Formeln geben keine Rechenschaft von dem Verhalten beider Körper gegen starke Basen.

Schon Kane wies nach, dass der unschmelzbare Präcipitat beim Erhitzen mit Kalilauge die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak verliert.

Das Verhalten des schmelzbaren in gleichem Falle scheint nicht untersucht zu sein. Meine Versuche beweisen, dass hierbei Dreiviertel des Stickstoffs als Ammoniak frei werden. Ich erhielt durch Kochen mit Kalilauge 8,55 % Ammoniak, während $^3/_4$ von 11,15 = 8,36 sind.

Digitized by Google

cipitate zu Wasser darf man wohl den Schluss
sie aus Mercurammonchlorid in Verbi
Ammonchlorid bestehen:

Unschmelzbarer Präcipitat $NHg_2.Cl + N$
Schmelzbarer Präcipitat $NHg_2.Cl + 3$

Diese Ansicht würde mit ihrer Bildung un
im Einklang stehen. Was erstere betrifft, so
noch bemerken, dass das oben erwähnte Hydrat
ammonchlorid sich gleichfalls in Salmiaklösung l
löst, und dass Ammoniak schmelzbaren Präcipi

Bei dieser Gelegenheit darf wohl daran erin
dass das Mercurammonjodid von mir schon v
beschrieben wurde.[1]) Es ist jener braune Kör
durch längeres Erhitzen von Quecksilberjodid mit
flüssigkeit entsteht, von starken Basen nicht z
und der Formel $NHg_2.J + H_2O$ entspricht.
zugleich, dass er sich auch aus Mercurammo
Jodkalium erhalten lässt.

Verbindungen mit Jodammonium, dem Pr
sprechend, sind nicht bekannt.

III. Mercurammonsulfat.

Millon's Basis verwandelt sich beim Er
verdünnter Schwefelsäure in ein unlösliches, sch
Sulfat, welches am Licht grau wird. Ebenso
die auf trocknem Wege erhaltene Basis (Analy

	1.	2.	3.
Quecksilber . . .	83,71	83,70	84,0
Schwefelsäure[2]) .	8,55	7,83	—
Ammoniak . . .	3,83	3,78	3,7

Die Proben waren im Wasserbade getrock
Das Sulfat

$$(NHg_2)_2.SO_4 + 2H_2O$$

verlangt:

[1]) Pogg. Ann. 48 (1838).
[2]) SO_3.

Digitized by Google

2 N	28	NH_3	3,55
4 H	4	H_2O	3,75
6 O	96		—
	960		

Die Darstellung dieses und der folgenden Salze direct mittelst der Basis ist, wie mir scheint, bisher nicht versucht worden; man hat sie entweder aus der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilbersalze oder von Ammonsalzen auf Quecksilberoxyd erhalten.

So hat Millon aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Ammoniak eine ganze Reihe von Salzen dargestellt, bei denen er jedoch die Bedingungen ihrer Bildung nicht anzugeben vermochte, und die wohl nicht immer selbständige Körper sein dürften. Es befindet sich darunter ein in Krystallkrusten abgeschiedenes Salz, dessen Analyse (gefunden: Hg 83,4; SO_3 8,5—8,7; NH_3 3,9) auf seine Identität mit dem von mir beschriebenen hindeutet.

IV. Mercurammonnitrat.

Erhitzt man die Basis mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich in gelbes, unlösliches, normales Nitrat.

$$NHg_2 . NO_3.$$

	Berechnet:			Gefunden:
2 Hg	400		84,04	83,04
N	14	NH_3	3,58	3,50
N	14	N_2O_5	11,35	11,58
3 O	48		—	—
	476			

Identisch mit ihm scheint der Körper zu sein, welcher durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon entsteht. (Gefunden: Hg 82,4; NH_3 3,68.)

Beide entwickeln beim Erhitzen mit Kalilauge kein Ammoniak.

Digitized by Google

V. Mercurammoncarbonat.

Kocht man die Basis mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so wird sie in weisses, nach dem Trocknen schwach gelbliches normales Carbonat:

$$(NHg_2)_2CO_3 + 2H_2O$$

verwandelt.

Die Analyse bezieht sich auf das im Wasserbade getrocknete Salz.

	Berechnet:			Gefunden:
4 Hg	800		86,58	85,18
2 N	28	NH_3	3,68	3,62
C	12	CO_2	4,76	4,92
3 O	48		—	—
$2H_2O$	36		3,90	—
	924			

Es ist schon früher von Hirzel aus Quecksilberoxyd und kohlensaurem Ammon erhalten worden.

Bei der Darstellung aus der Basis durch ein Alkalicarbonat ist ätzendes Alkali in der Flüssigkeit enthalten.

Gerresheim hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die Basis mit Chloriden, Sulfaten, Carbonaten, Nitraten etc. die Basen dieser Salze frei macht, so dass man, wenn sie im Ueberschuss genommen wird, in der Flüssigkeit nichts mehr von der Säure findet. Der Grund liegt wohl in der Unlöslichkeit der Mercurammonsalze.

VI. Mercurammonphosphat.

Durch Kochen der Basis mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure verwandelt sie sich in ein gelbliches, am Licht grau werdendes Phosphat, welches, im Wasserbade getrocknet,

$$\left\{\begin{matrix}(NHg_2)_2PO_4 \\ 2NHg_2 . OH\end{matrix}\right\} + 10H_2O,$$

also ein basisches Salz ist.

	Berechnet:			Gefunden:
10 Hg	2000		84,07	84,42
5 N	70	NH_3	3,51	3,44
P	31	P_2O_5	2,99	2,93
2 H	2		—	—
6 O	96		—	—
$10H_2O$	180		—	—
	2379			

Digitized by Google

Ich habe dieses Salz, welches durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung des normalen bromsauren Quecksilberoxyds als gelblicher Niederschlag sich ausscheidet, schon vor langer Zeit beschrieben.[1]) Es ist:

$$2(NHg_2 . BrO_3) + 3 \text{ aq.}$$

Beim Erhitzen zersetzt es sich unter starker Detonation. Mit Kalilauge entwickelt es nur Spuren von Ammoniak.

VIII. Mercurammonjodat.

Amorphes Quecksilberoxyd, mit wässriger Jodsäure digerirt, verwandelt sich, besonders auf Zusatz von etwas Salpetersäure, schnell in weisses normales Jodat, HgJ_2O_6. Erhitzt man dieses mit Ammoniakflüssigkeit, so wird es gelblich.

Die Analyse dieses Körpers bietet grosse Schwierigkeiten dar, und es gelingt nicht, durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron das Jod zu bestimmen, oder durch Natriumamalgam den Körper zu Metall zu reduciren. Die erhaltenen Zahlen deuten auf ein Doppelsalz,

$$\left\{ \begin{matrix} NHg_2 . JO_3 \\ 2(NH_4 . JO_3) \end{matrix} \right\}.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	41,02	39,74
J	39,08	40,15
NH_3	5,23	4,19.

Mit Kalilauge entwickelt der Körper Ammoniak. In Salpetersäure ist er unlöslich.

IX. Mercurammonperjodat.

Nach meinen früheren Erfahrungen[2]) verwandelt sich Quecksilberoxyd in überschüssiger Ueberjodsäure in rothes Fünftelperjodat $Hg_5J_2O_{12}$.

[1]) Pogg. Ann. **55** (1842).
[2]) Das. **134** (1868).

Digitized by Google

Mit Ammoniak digerirt, liefert dasselbe ein hellgelbes Produkt, dessen Analyse nicht minder schwierig ist, wie die des vorhergehenden. Die gefundenen Mengen: Quecksilber 69,7 %, und Ammoniak 3,8 %, könnten zu der Annahme führen, die Substanz sei:

$$\left.\begin{matrix} 2(NHg_2 . JO_4) \\ NHg_2 . OH \\ NH_4 . OH \end{matrix}\right\} + 3H_2O$$

Dann müsste sie 69,37 Hg, 14,68 J und 3,93 NH_3 enthalten.

Berlin, November 1888.

Ueber die Einwirkung des Kupferchlorürs auf Kalium-Eisensulfid und über die Darstellung von künstlichem Kupferkies;

von

R. Schneider.

In der ersten der Abhandlungen über neue Schwefelsalze[1]), die der Verfasser in den Jahren 1869—74 veröffentlicht hat, ist unter der Bezeichnung *Schwefelkalium - Schwefeleisen* — wofür auch (nach Otto's Vorschlag) ganz passend der Ausdruck *Kalium-Eisensulfid* gebraucht werden kann — ein Schwefelsalz beschrieben worden, dem die einfache empirische Formel $KFeS_2$ zukommt, dessen rationelle Zusammensetzung aber nachweislich durch die Zeichen K_2S, Fe_2S_3 ausgedrückt ist.

Es gründet sich diese Formel theils auf das Verhalten dieses Schwefelsalzes gegen verdünnte Salzsäure, theils auf das gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur. Die Verbindung wird nämlich selbst von stark verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und *unter Ausscheidung von nahezu $^1/_4$ des Schwefels* leicht und vollständig

[1]) Pogg. Ann. **136**, 460.

Digitized by Google

Eisenchlorür in Lösung übergeht. Die Zersetzung vollzieht sich also nach der Gleichung

$$K_2S, Fe_2S_3 + 6\,HCl = 2\,KCl + 2\,FeCl_2 + 3\,H_2S + S.$$

Beim Erhitzen im Strome von trocknem Wasserstoffgas verliert die Verbindung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff $1'_4$ ihres Schwefelgehaltes, einen grünschwarzen, bronceartig glänzenden Rückstand hinterlassend, der sich, da er beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter heftiger Schwefelwasserstoff-Entwicklung und *ohne alle Ausscheidung von Schwefel* eine Lösung von Chlorkalium und Eisenchlorür liefert, als eine lose Verbindung oder als ein inniges Gemenge von Schwefelkalium und Einfach-Schwefeleisen erweist. Die Einwirkung des Wasserstoffs ist also ausgedrückt durch die Zeichen:

$$K_2S, Fe_2S_3 + H_2 = K_2S + Fe_2S_2 + H_2S.$$

Es ist hiernach völlig klar, dass von den in der Verbindung enthaltenen vier Schwefelatomen das eine nur lose und loser als die anderen gebunden ist; dieses Schwefelatom kann aber nur dem Eisen angehören und daher dürfte die Annahme, dass in der Verbindung neben Schwefelkalium Eisensesquisulfuret enthalten sei, hinlänglich gerechtfertigt erscheinen.

Wie in der zweiten der oben citirten Abhandlungen[1]) ausführlich dargelegt worden ist, gestattet die Verbindung K_2S, Fe_2S_3 mit überraschender Leichtigkeit und ohne alle Aenderung ihrer Krystallform den Austausch des Kaliums gegen eine äquivalente Silbermenge nach der einfachen Gleichung

$$K_2S, Fe_2S_3 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + Ag_2S, Fe_2S_3.$$

Darüber, dass das bei dieser Umsetzung entstehende *Schwefelsilber-Schwefeleisen* oder *Silber-Eisensulfid* eine der ursprünglichen Kalium-Verbindung analoge Constitution besitzen müsse, kann kaum ein Zweifel bestehen. Danach aber erscheint dies Schwefelsalz — worauf schon a. a. O. S. 302

[1]) Pogg. Ann. **138**, 299.

Digitized by Google

ausdrücklich hingewiesen wurde — als die dem Kupferkies (Cu_2S,Fe_2S_3) analoge Silber-Verbindung, d. h. sie kann als Kupferkies aufgefasst werden, worin die zweiwerthige Gruppe Cu_2 durch Ag_2 vertreten ist.

Anknüpfend an diese aus seinen früheren Mittheilungen bekannten Thatsachen, ist Verf. wiederholt auf die experimentelle Untersuchung der naheliegenden Frage eingegangen, ob in der Verbindung K_2S, Fe_2S_3 das Kalium auch durch die zweiwerthige Gruppe Cu_2 direct ersetzt werden und ob für das dabei etwa entstehende Substitutionsprodukt auf Identität mit dem natürlichen Kupferkies erkannt werden könne. Nach Ueberwindung mancher unerwarteter Schwierigkeiten hat diese Untersuchung schliesslich zu Ergebnissen geführt, welche die obige Frage mit einiger Sicherheit im bejahenden Sinne zu beantworten gestatten. Diese Ergebnisse finden sich im Folgenden kurz zusammengestellt.

Es konnte von vornherein nicht zweifelhaft sein, dass behufs Ersetzung des Kaliums im Kalium-Eisensulfid durch die zweiwerthige Gruppe Cu_2 das Kupfer als Oxydul oder in einer dem entsprechenden Form in die Action eingeführt werden müsse. Auch erschien es, da das Kalium-Eisensulfid schon durch sehr stark verdünnte Säuren unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt wird, geboten, das Kupferoxydul in völlig neutraler oder in alkalischer Lösung darauf einwirken zu lassen. Da sich indess die Darstellung einer für den vorliegenden Zweck geeigneten, völlig neutralen Kupferoxydullösung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden zeigte, so wurde nach mehrfachen Vorversuchen endlich einer schwach ammoniakalischen Auflösung von Kupferchlorür der Vorzug gegeben. Diese wurde folgendermaassen bereitet.

Die erforderliche Menge Kupferoxydul (aus Fehling'scher Lösung durch Traubenzucker gefällt und bei 100° getr.) wurde in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche, deren Capacität auf je 1 Grm. Kupferoxydul 40—50 Ccm. betrug und aus der zuvor die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt war, in einem mässigen Ueberschuss

Digitized by Google

von concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung, soweit dies ohne Abscheidung von Kupferchlorür geschehen konnte, mit luftfreiem Wasser verdünnt. In diese Lösung wurde unter stetem, schwachem Bewegen des Gefässes vermittelst eines bis auf den Boden desselben reichenden, engen Trichterrohrs nfässig verdünntes Ammoniak langsam eingetragen, bis die Flüssigkeit eben eine schwache alkalische Reaction zeigte, was am bleibenden Auftreten einer licht azurblauen Färbung[1]) deutlich erkennbar war.

Darauf wurde das Gefäss schnell mit luftfreiem Wasser ganz gefüllt, was ohne Trübung der Flüssigkeit geschehen konnte, und dicht verschlossen bis zur völligen Erkaltung des Inhalts bei Seite gestellt.

Die so bereitete Kupferchlorürlösung wurde nun dem in einer zweiten, dicht verschliessbaren Flasche enthaltenen, mit etwa der 25—30fachen Menge luftfreien Wassers übergossenen Kalium-Eisensulfid möglichst schnell hinzugefügt, das Gefäss (50—60 Ccm. auf 1 Grm. K_2S, Fe_2S_3 fassend) mit luftfreiem Wasser ganz gefüllt, dicht verschlossen und durch anhaltendes Schütteln das Schwefelsalz in der Flüssigkeit suspendirt erhalten.

Auf je 1 Grm. Kalium-Eisensulfid wurden gewöhnlich 0,455 Grm. Kupferoxydul angewandt, — also ein geringer Ueberschuss, da die Theorie für gleiche Moleküle beider Verbindungen nur 0,450 Grm. Kupferoxydul auf 1 Grm. des Schwefelsalzes erfordert.

Die Einwirkung der Kupferlösung macht sich sehr bald äusserlich an den Farbenveränderungen bemerkbar, die an

[1]) Es erklärt sich diese Färbung aus der Bildung kleiner Mengen von Kupferoxyd, denn es lässt sich kaum vermeiden, dass die alkalische Kupferoxydullösung während der Bereitung trotz aller dabei beobachteten Vorsicht ein wenig atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt, wozu sie bekanntlich in eminentem Grade geneigt ist. Jedenfalls ist die Menge des so entstehenden Kupferoxyds, wenn sonst vorsichtig verfahren wird, nur eine geringe und daher auch die Störung, die dasselbe bei der späteren Einwirkung der Kupferlösung auf das Kalium-Eisensulfid im normalen Verlaufe der Reaction verursacht, nicht belangreich genug, um das Endergebniss des Processes besonders nachtheilig beeinflussen zu können. (Siehe darüber weiter unten.)

Digitized by Google

dem Schwefelsalze eintreten: die rothbraunen Krystalle desselben färben sich zunächst gelblichbraun, um ganz allmählich einen anfangs dunkleren, später helleren broncefarbenen Ton anzunehmen. Wie diese Farbenübergänge zeigen, schreitet die Reaction in der ersten Periode der Behandlung ziemlich schnell vorwärts, doch verlangsamt sich dieselbe allmählich und sie nimmt schliesslich einen sehr trägen Verlauf, da sich der letzte Austausch des Kaliums gegen Kupfer im Kern der Krystalle um so langsamer vollzieht, je kupferärmer die Lösung wird.

Die Behandlung muss daher solange fortgesetzt werden, bis die hellblaue Farbe der Lösung im Verschwinden ist[1]) und bis in einer kleinen, dem Gefässe entnommenen Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nur noch eine ganz schwache Trübung hervorgebracht wird.

Bei den verschiedenen Darstellungen traten diese das Ende der Reaction andeutenden Erscheinungen gewöhnlich erst nach 24—30 Stunden ein. Und selbst dann fanden sich im Rückstande fast regelmässig noch kleine Mengen von unzersetztem Kalium-Eisensulfid, — eine Erscheinung, die hauptsächlich wohl auf Rechnung des geringen Kupferoxydgehaltes der angewandten Lösung zu setzen ist.[2])

[1]) Da die Zersetzung des in der Lösung enthaltenen Kupferoxyds mit der des Kupferoxyduls gleichen Schritt hält, so lässt sich, sobald die Flüssigkeit entfärbt erscheint, mit Sicherheit annehmen, dass nicht nur das Kupferoxyd, sondern auch die ganze Menge des Kupferoxyduls aus der Lösung verschwunden und zur Wirkung gelangt ist.

[2]) Besondere Versuche, auf die der Verf. bei anderer Gelegenheit ausführlich zurückkommen wird, haben gezeigt, dass, wenn man 1 Mol. Kupferchlorid oder schwefelsaures Kupferoxyd in schwach ammoniakalischer und verdünnter Lösung auf 1 Mol. Kalium-Eisensulfid einwirken lässt, zwar der grössere Theil des Kaliums gegen zweiwerthiges Kupfer (unter Bildung von CuS, Fe_2S_3) ausgetauscht wird, dass aber gleichzeitig eine nicht unerhebliche Menge des gelösten Kupferoxyds sich mit einem Theil des Schwefeleisens umsetzt unter Bildung von Einfach-Schwefelkupfer und Eisenoxyd (oder vielleicht von Eisenoxysulfuret), die beide im unlöslichen Rückstande bleiben. Daher kommt es, dass in dem Zeitpunkte, wo die Entfärbung der Lösung eintritt, noch eine erhebliche Menge unzersetztes Kalium-Eisensulfid im Rückstande enthalten ist.

Digitized by Google

stärkeres Erhitzen vom Salmiak befreit, aus fast reinem Chlorkalium bestand. Daneben fanden sich gewöhnlich Spuren von schwefelsaurem Kali.

Die durch vorläufiges Auswaschen von der Lauge befreiten Krystalle wurden zunächst, um ihnen den kleinen Rest von unzersetztem Kalium-Eisensulfid zu entziehen, den sie zurückzuhalten pflegen, kurze Zeit mit dünnem salzsauren Wasser behandelt, wobei sich ein ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Darauf wurden sie zuerst mit luftfreiem Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen und nach starkem Abpressen zwischen Fliesspapier im Vacuum oder bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet. Versucht man sie im Wasser- oder Luftbade zu trocknen, so zeigen sie eine bemerkenswerthe Neigung, unter schwacher oberflächlicher Oxydation in lichtbräunlichen, stellenweise purpurrothen Farbentönen anzulaufen, doch lassen sie sich von der schwachen Anlaufschicht dadurch befreien, dass man sie im Wasserstoffstrome soweit (bis gegen 300°) erhitzt, wie sie es, ohne eine Zersetzung zu erfahren, vertragen. Bei diesem Erhitzen im Wasserstoff wird stets eine geringe Wasserbildung beobachtet.

Noch leichter gelingt die Entfernung der Anlaufschicht durch eine nochmalige, ganz kurze Behandlung der Krystalle mit dünnem salzsauren Wasser; sie müssen dann aber nochmals gründlich ausgewaschen und unter Ausschluss der Luft getrocknet werden.

In diesem Sinne scheinen nun auch bei dem obigen Process die kleinen in Lösung befindlichen Kupferoxydmengen zu wirken, und daraus erklärt es sich einfach, dass in dem Reactionsrückstande noch kleine Reste von unzersetztem Kalium-Eisensulfid angetroffen werden. Dieselben bedingen indes keinen besonderen Nachtheil, da sie, wie oben gezeigt werden wird, unschwer entfernt werden können; dagegen lassen sich die geringen Mengen von CuS, Fe_2S_3 und CuS, die unter der Einwirkung des Kupferoxyds auch hier entstehen dürften, dem Rückstande nicht entziehen, doch vermögen sie — weil jedenfalls nur sehr unbedeutend — auf die Zusammensetzung desselben einen bemerkbaren störenden Einfluss nicht wohl zu äussern.

Digitized by Google

Die gehörig gereinigten Krystalle zeigen lebhaften Metallglanz und eine schön gold- bis messinggelbe, schwach ins Grünliche getönte Farbe.

Die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

I. 1. 0,320 Grm., bei 100° getrocknet, durch Salpetersäure zersetzt, gaben 0,138 Grm. Eisenoxyd und 0,139 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,211 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali im Silbertiegel zersetzt, gaben 0,524 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 1. 0,304 Grm. gaben 0,132 Grm. Eisenoxyd und 0,130 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,204 Grm. gaben 0,506 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 1. Aus 0,305 Grm. wurden erhalten 0,131 Grm. Eisenoxyd und 0,132 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,157 Grm. gaben 0,3935 Grm. schwefels. Baryt.

IV. 1. 0,319 Grm. lieferten 0,139 Grm. Eisenoxyd und 0,137 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,2055 Grm. gaben 0,515 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen auf das atomistische Verhältniss:

Cu Fe S
1 : 1 : 2

wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Cu =	34,57 %	34,75	34,21	34,62	34,36
Fe =	30,54 „	30,20	30,39	30,06	30,50
S_2 =	34,89 „	34,22	34,07	34,40	34,42
	100,00 %	99,17	98,67	99,08	99,28

Der Verlust, von dem diese Analysen getroffen sind, dürfte sich theils daraus erklären, dass das Präparat ziemlich geneigt ist, während der Aufbewahrung an der Luft kleine Mengen von Sauerstoff aufzunehmen, theils daraus, dass im innersten Kern der Krystalle selbst nach der Behandlung derselben mit salzsaurem Wasser Spuren von unzersetztem Kalium-Eisensulfid hartnäckig zurückgehalten werden. Bei alledem sind die obigen Versuchszahlen den der empirischen Formel $CuFeS_2$ entsprechenden Werthen soweit angenähert, dass gegen die Richtigkeit dieser Formel gegründete Bedenken nicht wohl erhoben werden können.

Digitized by Google

Hiernach darf es wohl als erwiesen betrachtet werden, dass bei der Einwirkung der Kupferchlorürlösung auf das Kalium-Eisensulfid im Wesentlichen nur eine Ersetzung von K_2 durch die zweiwerthige Gruppe Cu_2 stattfindet. Da aber das Kalium-Eisensulfid unbestritten nach der Formel

$$K_2S, Fe_2S_3$$

zusammengesetzt ist, so wird consequenterweise für die durch einfache Substitution daraus entstandene Kupferverbindung auf eine analoge Constitution geschlossen und daher der Verlauf der Reaction ausgedrückt werden dürfen durch die Zeichen:

$$K_2S, Fe_2S_3 + Cu_2Cl_2 = 2\,KCl + Cu_2S, Fe_2S_3.$$

Dem entspricht denn auch — wenigstens annähernd — die beobachtete Ausbeute; dieselbe schwankte bei den verschiedenen Darstellungen für je 1 Grm. K_2S, Fe_2S_3 zwischen 1,150 Grm. und 1,160 Grm., während sie nach der Theorie 1,152 Grm. betragen soll.

Auch die Menge des bei der Zersetzung gebildeten Chlorkaliums befindet sich mit der obigen Gleichung in genügender Uebereinstimmung.

0,968 Grm. K_2S, Fe_2S_3 gaben nach der Umwandlung in Cu_2S, Fe_2S_3 ein Filtrat, das nach dem Abdampfen und nach der Verflüchtigung des Salmiaks 0,445 Grm. Chlorkalium hinterliess.

K_2S, Fe_2S_3 enthält K:	Aus dem gef. KCl berechn. K:
24,59 %	24,17 %.

Kommt demnach der neuen Kupferverbindung die rationelle Formel $Cu_2S\,Fe_2S_3$ zu, so wird sie als *Kupfersulfuret-Eisensesquisulfuret* oder kürzer und vielleicht noch passender als *Cupro-Eisensulfid* zu bezeichnen sein.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten derselben sei Folgendes angeführt.

Gold- bis messinggelbe, metallglänzende Pseudomorphosen nach Kalium-Eisensulfid, die beim Liegen an der Luft zum Buntanlaufen in bräunlichen und purpurrothen Farbentönen ziemlich geneigt sind und die daher in dicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden müssen. Das Pulver ist schwarz, doch mit einem deutlichen Stich ins Bräunlichgrüne.

Digitized by Google

Das spec. Gew. der Verbindung wurde (bei 15°) zu 3,6 bestimmt.

Beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohr färbt sich dieselbe zunächst dunkler, sintert dann bei weiter gesteigerter Hitze zusammen und schmilzt endlich zu einer schwarzen, spröden Kugel, die vom Magneten angezogen wird. Beim Rösten lässt sie Anfangs etwas Schwefel, dann schweflige Säure entweichen unter Hinterlassung eines rothbraunen Pulvers, das wesentlich aus einem Gemenge von Kupfer- und Eisenoxyd zu nahe gleichen Theilen besteht.

Im einseitig zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, giebt die Verbindung ein zwar nicht sehr erhebliches, aber doch deutliches Sublimat von Schwefel. Der Rückstand besitzt noch die Form und den Glanz der ursprünglichen Krystalle, zeigt aber einen etwas dunkleren Farbenton als diese.

Aehnliche Erscheinungen, nur noch deutlicher, zeigen sich beim Erhitzen der Krystalle im Strome reiner, völlig trockner Kohlensäure. Der Verlust an Schwefel, den sie unter diesen Umständen bei dunkler Rothgluth erfahren, beträgt gegen $^1/_8$ vom Gesammtgehalte, nämlich etwa 4 % mit geringen Schwankungen nach unten und oben, was durch die unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur bedingt sein mag.

0,776 Grm. des oben unter IV aufgeführten Präparates verloren bei anhaltendem Glühen unter Kohlensäure 0,082 Grm. Schwefel.

$^1/_8$ des Schwefelgeh. vom Präp. IV:	Beobacht. Verlust:
4,30 %	4,12 %.

Bei dunkler Rothgluth der Wirkung eines trocknen Wasserstoffstromes ausgesetzt, giebt die Verbindung anfangs einen unbedeutenden Beschlag von Schwefel, bei weiterem Erhitzen aber tritt eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Wird das Glühen solange unterhalten, bis das austretende Gas in ammoniakalischer Kupferlösung keine Trübung mehr bewirkt, so beträgt der Verlust nahezu $^1/_4$ von der in der Verbindung enthaltenen Schwefelmenge.

0,575 Grm. des Präparates III verloren, im Wasserstoffstrom geglüht, 0,050 Grm. Schwefel.

$^1/_4$ des Schwefelgeh. vom Präp. III:	Beobacht. Verlust:
8,60 %	8,69 %.

Digitized by Google

Der nach der Reduction bleibende Rückstand ist ein dunkel schwarzbraunes, völlig glanzloses Pulver, an dem noch undeutlich die krystallinische Struktur der ursprünglichen Verbindung zu erkennen ist. Derselbe verhält sich wie ein Gemenge von Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefeleisen. Die Einwirkung des Wasserstoffs ist also ausgedrückt durch die Zeichen

$$Cu_2S, Fe_2S_3 + H_2 = H_2S + Cu_2S + 2\,FeS.$$

Von kaltem wie von heissem Wasser, ebenso von Ammoniakflüssigkeit und verdünnter Kalilösung wird das Cupro-Eisensulfid nicht angegriffen. Auch stark verdünnte Salzsäure wirkt nicht zersetzend ein. Von concentrirter Salzsäure dagegen wird die Verbindung besonders beim Erwärmen ziemlich kräftig angegriffen: unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung löst sich eine erhebliche Eisenmenge als Oxydul, indem die Flüssigkeit zugleich durch ausgeschiedenen Schwefel eine Trübung erfährt; doch gelingt es selbst bei wiederholter Behandlung mit heisser Salzsäure nicht, dem schwarzgrauen, noch deutlich krystallinischen Rückstande alles Eisen zu entziehen.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 greift bei gewöhnlicher Temperatur das Cupro-Eisensulfid nicht an, wirkt aber beim Erhitzen kräftig zersetzend darauf ein und zwar ist die Zersetzung bei längerer Einwirkung der Säure eine fast vollständige, da der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint und sich von metallischen Beimengen fast frei erweist.

Noch leichter als heisse Salpetersäure bewirkt Königswasser eine vollständige Zersetzung.

Vergleicht man mit diesen am Cupro-Eisensulfid gemachten Beobachtungen das Verhalten und die Eigenschaften des Kupferkieses, die hier als bekannt vorausgesetzt werden, so zeigen sich neben viel Aehnlichem und Uebereinstimmendem zwar einzelne Abweichungen, doch nur solche, die sich einfach und ungezwungen daraus erklären, dass der natürliche Kupferkies im Vergleich zu der künstlichen Verbindung eine erheblich grössere Dichtigkeit (im Verhältniss von

Digitized by Google

4,1—4,3 : 3,6) und dem entsprechend eine grössere chemische Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Agentien besitzt.

In diesem Sinne erklärt sich namentlich das verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen gegen Salz- und Salpetersäure. Während das Cupro-Eisensulfid durch kochende concentrirte Salzsäure eine ziemlich tief greifende Zersetzung erfährt (s. oben), wird der dichtere Kupferkies nur schwach und träge davon angegriffen und während die künstliche Verbindung durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 zwar nicht in der Kälte, aber doch bei längerem Kochen vollständig zersetzt wird, erfährt der Kupferkies durch Salpetersäure derselben Stärke auch beim Erhitzen nur einen unvollständigen, langsam fortschreitenden Angriff, zu seiner völligen Zersetzung rothe rauchende Salpetersäure oder Königswasser erfordernd.

Abgesehen von diesen nicht eben erheblichen Unterschieden aber weist der Vergleich der künstlichen mit der natürlichen Verbindung so viel Aehnliches, ja zum Theil so viel Uebereinstimmendes auf, dass es schwer ist, den Gedanken an die Identität beider von der Hand zu weisen.

Nicht nur, dass sie sich in Bezug auf Farbe und Glanz mindestens sehr nahe stehen, theilen sie auch miteinander die Neigung, sich an der Luft unter schwacher oberflächlicher Oxydation mit Anlauffarben zu bekleiden, — eine Veränderung, die sich freilich am Cupro-Eisensulfid weit schneller als an dem dichteren Kupferkiese vollzieht.

Ferner ist bezüglich ihres Verhaltens beim Rösten und beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohr kaum ein bemerkenswerther Unterschied zu verzeichnen.

Auch beim Erhitzen unter Luftabschluss (im Strom trockner Kohlensäure) verhält sich der Kupferkies fast genau ebenso wie das Cupro-Eisensulfid, d. h. er verliert bei dunkler Rothgluth etwa $^1/_8$ seines Schwefelgehaltes, einen Rückstand hinterlassend, der sich nur durch eine etwas dunklere (bräunlichgrüne) Farbe und durch etwas matteren Glanz vom Kupferkies unterscheidet.

1. 0,680 Grm. eines krystall. Kupferkieses von Goslar, der sich bei der Analyse normal zusammengesetzt zeigte und zwar aus

Digitized by Google

34,91 „ Schwefel

99,91 %

verloren bei dunkler Rothgluth im Kohlensäurestrom 0,028 Grm. Schwefel.

2. 0,711 Grm. eines derben Kupferkieses von der Grube Ernst-August zu Wildemann bei Clausthal, den der Verf. der Güte des Herrn Bergrath Dörell zu Grund verdankt und der bei der Analyse die folgende Zusammensetzung zeigte:

34,65 % Kupfer
30,55 „ Eisen
34,31 „ Schwefel

99,51 %

verloren bei gleicher Behandlung 0,030 Grm. Schwefel.

1/8 vom Schwefelgeh. des Kupferkieses:	Beobacht. Verlust: 1.	2.
4,36 %	4,12 %	4,22 %.

Es ist nicht leicht, in den Verlauf dieser Zersetzung, die der Kupferkies beim Glühen unter Luftabschluss erleidet, klare Einsicht zu gewinnen. Allem Anschein nach spaltet sich zunächst ein grösserer Theil des Eisensesquisulfurets vom Schwefelkupfer ab, um — ganz entsprechend dem Verhalten, welches dies Sulfuret des Eisens beim Erhitzen für sich zeigt — bei weiter gesteigerter Hitze in freien Schwefel und ein Schwefeleisen von der Zusammensetzung des Magnetkieses zu zerfallen.

Wie dem aber auch sei: dass der Kupferkies beim Glühen unter Luftabschluss einen nicht geringfügigen Bruchtheil (etwa 1/8) seines Schwefelgehaltes abgiebt, steht ausser Zweifel und daher dürfte die mehrfach gemachte Angabe, dass derselbe beim Erhitzen nur eine Spur von Schwefel abgebe, auf nicht ganz genaue Beobachtungen zurückzuführen sein.

Was endlich das Verhalten des Kupferkieses gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur betrifft, so zeigt dasselbe mit dem am Cupro-Eisensulfid beobachteten (s. oben) volle Uebereinstimmung. Ebenso wie dieses, verliert auch der Kupferkies, worauf schon Rammelsberg[1]) aufmerksam

[1]) Mineralchemie, II. Aufl., Spec. Theil S. 69.

Digitized by Google

$^1/_4$ seines Schwefelgehaltes, ein dunkelschwar
glanzloses Pulver hinterlassend, welches sich
menge von Halb-Schwefelkupfer und Einfach
verhält.

0,643 Grm. des oben unter 1 erwähnten Kupfer
verloren bei anhaltendem Glühen im Wasserstoffst
Schwefel; auch bei dieser Reduction sublimirte ein
Schwefel als solcher vor dem Auftreten des Schwefel

$^1/_4$ vom Schwefelgeh. des Kupferkieses: Beob
8,72 %

Bei dieser unverkennbaren, vielfach an v
stimmung grenzenden Aehnlichkeit, die das Cu
und der Kupferkies in ihrem Verhalten und i
schaften zeigen, wird der Schluss, dass beid
Constitution zukomme, nicht unberechtigt ers

Da aber die erstere Verbindung, die unb
als *künstlicher Kupferkies* bezeichnet werden
Zweifel nach der Formel Cu_2S, Fe_2S_3 zusam
so wird man nicht umhin können, auch für d
des natürlichen Kupferkieses denselben formu
druck gelten zu lassen.

Fast könnte es überflüssig erscheinen,
vorliegenden noch neue Argumente beizubri
Formel, die seit lange bei der grossen Mehr
miker als der wahrscheinlichste Ausdruck für d
setzung des Kupferkieses gegolten hat, — ein
die schon H. Rose und Plattner ihrer Z
schiedenheit eingetreten sind und der auch
(Lehrb. II, 723) seine Zustimmung ertheilt hat
darf nicht unbeachtet bleiben, dass einige
namentlich Rammelsberg (a. a. O.), die Zus
des Kupferkieses im Sinne der Formel CuS, F
müssen glauben und die Ansicht vertreten, das
der Formel Cu_2S, Fe_2S_3 den Vorzug verdiene.

Es ist nicht die Absicht, an dieser St
kritische Erörterung über das, was sich zu
Formel CuS, FeS etwa anführen lässt, näher e

Digitized by Google

mag genügen, die Wahrscheinlichkeitsgründe, die für die Formel Cu_2S, Fe_2S_3 sprechen, in Etwas erweitert und vertieft zu haben, und es mag die Frage, ob auch angesichts der hier beigebrachten neuen Thatsachen die Formel CuS, FeS noch als die vorzuziehende angesprochen und aufrecht erhalten werden könne, vorurtheilsfreier Erwägung anheimgegeben sein.

Berlin, im November 1888.

Chinolinderivate aus Isatinsäure;

von

W. Pfitzinger.

Wie ich vor etwa drei Jahren in einer kurzen Notiz[1]) mittheilte, bilden Isatin und Aceton in alkalischer Lösung ein Condensationsprodukt, welches eine Carbonsäure der Chinolinreihe darstellt.

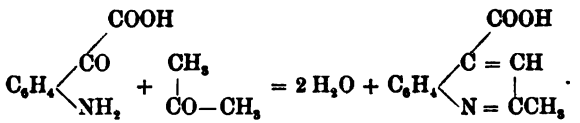
Die weitere Verfolgung dieser Reaction hat zu den erwarteten Resultaten geführt. Dieselben mögen hier kurz zusammengefasst sein, indem ich mir eine ausführlichere Mittheilung für später vorbehalte.

α-Methylcinchoninsäure $C_9H_5N\langle\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$ bildet sich leicht, wenn Isatin in einer 5procent. Natronlauge mit überschüssigem Aceton auf dem Wasserbade wenige Stunden erwärmt wird. Mit Hilfe ihres Silbersalzes gereinigt, bildet die freie Säure Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 240°—241°. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, liefert mit Säuren und Basen Salze und spaltet sich bei der Destillation mit Kalk in Kohlensäure und Chinaldin. Die Bildung der Säure verläuft ohne Zweifel nach folgender Gleichung:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 100.

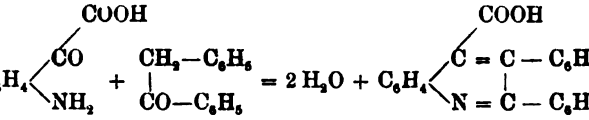
Digitized by Google



Die Säure erwies sich als identisch mit Böttinger's Aniluvitoninsäure[1]), welche nach O. Beyer auch durch Oxydation von $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin entsteht.

α-Phenylcinchoninsäure: $C_9H_5N\begin{cases}C_6H_5\\COOH\end{cases}$, entsteht aus Acetophenon und Isatinsäure in ziemlich starker alkoholischer Kalilauge. Sie ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 208°—209°. Gleich der Methylcinchoninsäure bildet sie mit Säuren und Basen gelb krystallisirende Salze. Beim Erhitzen für sich oder besser durch Destillation mit Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und α-Phenylchinolin, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Spiritus rein in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 84° gewonnen wurde. α-Phenylcinchoninsäure wurde auch von Döbner und Giesecke[2]) aus Anilin, Paraldehyd und Brenztraubensäure dargestellt. Nach beiden Methoden entsteht dieselbe Verbindung.

Ersetzt man das Acetophenon durch Desoxybenzoïn, so resultirt $\alpha\beta$-Diphenylcinchoninsäure nach der Gleichung:



Diese Säure ähnelt in ihrem ganzen Verhalten den beiden vorigen. Sie ist in Wasser nicht, in heissem Alkohol leicht löslich, und stellt mattweisse Nadeln dar, welche bei 191° schmelzen.

Endlich wurde die Reaction auch auf das p-Methylisatin angewandt. Sie verlief auch hier in ganz analoger Weise.

---

[1]) Ber. **14**, 90. 133.
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 410.
[3]) Ann. Chem. **243**, 290.

Digitized by Google

cinchoninsäure $C_9H_4N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$. Diese krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 261°—262° und entspricht in ihren Reactionen der α-Methylcinchoninsäure.

Versuche, auch Aldehyde und Ketonsäuren mit Isatin zu condensiren, haben bis jezt nur negative Resultate ergeben. Indess lässt sich vermuthen, dass durch passende Abänderung der Versuchsbedingungen auch hier Condensationen möglich werden.

Elberfeld, November 1888. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.

Notiz über eine neue Bildungsweise von Kyanäthin und ähnlichen Basen;

von

E. von Meyer.

Zur weiteren Aufklärung der Entstehung von Kyanäthin und ähnlichen Verbindungen aus Nitrilen werden vielleicht die folgenden Beobachtungen führen: Erhitzt man Cyanäthyl mit trocknem Natriumäthylat im Rohr auf 140° und behandelt das Produkt mit Wasser, so ist das Nitril zum grössten Theil in Kyanäthin umgewandelt, welches sofort rein erhalten wird. Die Versuche über die Rolle des Natriums in dem Produkte sind noch nicht abgeschlossen. Herr Schwarze ist damit beschäftigt, die Wirkung von Natriumäthylat und andern Alkoholaten auf verschiedene Nitrile genauer zu untersuchen. Herr Wache hat auf diesem Wege mit Erfolg aus dem Benzylcyanid das bisher noch nicht beschriebene Kyanbenzylin dargestellt.

Leipzig, December 1888.

Digitized by Google

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1888.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **37** und **38.**

Sachregister.

Acetamidoderivate, über einige aromatische, halogensubstituirte A. u. daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins (Abenius u. Widman) **38**, 296.

Acetonchloroforme, Darstellung u. Charakteristik zweier isomerer A. mit Berücksichtigung der dabei entstehenden Nebenprodukte (Willgerodt u. Genieser) **37**, 361; Condensation der A. mit Benzol, Toluol u. p-Xylol, veranlasst durch Aluminiumchlorid das. S. 365; Behandlung der A. mit Phosphorpentachlorid, das. S. 370; Ansichten über Entstehung u. Umsetzung der A. das. S. 372.

Acetoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure, Salze der A. (Claus u. v. d. Cloet) **37**, 188 ff.

o-Acettoluid, über die Einwirkung des Broms auf o-A. bei hoher Temperatur (Abenius u. Widman) **38**, 285.

Acetylchlorid, über die Produkte d. Einwirkung von Chloraluminium auf A. (Gustavson) **37**, 108.

Acetylencarbonsäuren, Synthese von A. (Faworsky) **37**, 417.

Acetylene, Isomerisation monosubstituirter A. bei Erwärmung mit weingeistiger Alkalilösung (Faworsky) **37**, 382; Isomerisation bisubstituirter A. unter Einwirkung von metall. Natrium u. Synthese von Acetylencarbonsäure, das. S. 417.

Acetylglycolyldibrom-o-toluid (Abenius u. Widman) **38**, 291.

Aethylsulfid, Platinverbindungen des Aes (C. W. Blomstrand) **38**, 352; Verbindungen mit zweiwerthigem Platin S. 352; mit vierwerthigem Platin S. 357.

Admiralsgartenbad, chem. Analyse der Soolquelle im A. zu Berlin (R. Fresenius) **38**, 236.

Allen, über die Darstellung u. Eigenschaften des A. (Gustavson u. Demjanoff) **38**, 201.

Alloisomerie, zur A. in der Krotonsäurereihe (Michael u. Pendleton) **38**, 1.

Allylen, Einwirk. von weingeistigem Alkali a. A. (Faworsky) **37**, 531.

Digitized by Google

Eigenschaften S. 293; spec. Drehungsvermögen S. 294, 320; Wirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid S. 296; von Benzoylchlorid S. 297; von Brom S. 298; von Salpetersäure S. 299; von Basen S. 301; von Salzsäure S. 303; Constitution der Glycosen S. 310.
o-Amidobenzamid, Beiträge zur Kenntniss des o-A.s (Mitth. a. d. Laboratorium von A. Weddige) 37, 431.
Anilidochlor-α-naphtochinonsulfonsäure (Claus u. v. d. Cloet) 37, 190; Salze ders. das. S. 191.
Amidophenacetursäure (Hotter) 38, 113.
o-Amidophenol, über Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-A. (Jacoby) 37, 28; Einwirkung von Chlorkalksolution u. Salzsäure, Chlorgas, Kaliumchlorat u. Salzsäure auf Lösungen von Carbonyl-o-A. von verschiedenen Temperaturen in Wasser u. Eisessig S. 31 u. f.; Darstellung von Carbonylchlor-A. S. 33; Eigenschaften des letzteren S. 35; Einw. von Chlor auf Carbonylchlor-A. S. 40; auf Carbonyldichlor-A.e S. 46; auf Carbonyltrichlor-A.e S. 46; auf Carbonyltetrachlor-A. S. 50; auf Carbonyldibrom-A. S. 51.
Amidophenylen-Harnstoff, über A. (Jentzsch) 38, 121; Salze des A. S. 133; ein Triacetyl-A. S. 134; Oxydationsprodukt des A. S. 138.
Amidoverbindungen, allgemein anwendbare Methode, um Nitrite von A. der Fettreihe darzustellen (Curtius) 38, 399.
Ammoniakgas, eine Methode zur Entwick. von A. mit Hülfe constant wirkend. Gasentwicklungsapparate (Neumann) 37, 342.
Amylsulfid, über das Verhalten des A. zu Platinverbindungen (Blomstrand) 38, 523.
Analyse, Apparate zur quantitativen chem. A. (Neumann) 38, 85.
Apparate, über neue App. für elektrochemische Untersuchungen (N. lyse (Neumann) 38, 85; A. zur Bestimmung des Stickstoffs in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege (Curtius) 38, 417; s. a. Gasentwicklungsapp.
Asparaginsäureäther, salzsaure A. (Curtius u. Koch) 38, 472.
Azoverbindungen, Darstellung von Nitro-, Nitroso-nitro- u. Nitrosohalogen-A. u. ihrer Muttersubstanzen (Willgerodt u. Ferko) 37, 346; A. der Fettreihe (Curtius) 38, 394. — s. a. Diazo- u. Triazoverbindungen.

Benzazimid, über B. (Finger) 37, 431; Metallderivate des B.s das. S. 434; Methylb. S. 435; Aethylb. S. 437; Spaltungsprodukte des B.s das. S. 438; Versuche zur Darstell. eines isomeren B.s das. S. 440.
Benzol, Condensation der Acetonchloroforme mit B. (Willgerodt u. Genieser) 37, 365; über die Constitution des B.s u. die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne (Claus) 37, 455.
Benzolsulfinsäure, Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen B. (R. Otto nach A. Milch) 37, 207, 213.
Benzoltetrasulfid, über B. (R. Otto nach A. Milch) 37, 207.
Benzyl, Platinsulfinverbindungen des B.s (Löndahl): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin 38, 521; mit vierw. Platin S. 523.
Berichtigung, das (2—5) Bibromcymol betr. (Claus) 37, 202; B., Jodphenolsulfonsäure betr. (Kehrmann) 37, 472.
Bibromchinolin (Claus) 37, 264.
Bibromcymol, üb. (2—5) B. (Claus) 37, 14; Nitroderivate desselben, das. S. 15 ff. Ueberführung in Bibromterephtalsäure das. S. 22; Berichtigung das. S. 202.
p-Bibromterephtalsäure (Claus) 37, 22; Chlorid u. Amid ders. das. S. 23; Salze das. S. 24 ff.
Borsäure, zur Kenntniss der B. (Georgievič) 38, 118.
Bromacetdibrom-o-toluid (Abenius

Digitized by Google

S. 289; mit Acetamid S. 291; mit Sodalösung S. 295.
m-Bromchinoline, zur Kenntniss der beiden m-B. (Claus u. Vis) 38, 387.
m-Bromtoluchinon (Claus u. Jackson) 38, 326.
Butyl, Platinsulfinverbindungen des B.s (Löndahl): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin 38, 512; Verbindungen mit vierwerthigem Platin S. 515.
i-Butyl, Platinsulfinverbindungen des i-B.s (Löndahl): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin 38, 515; mit vierwerth. Platin S. 519.
Butylacetylencarbonsäure, Synthese der B. (Faworsky) 37, 428; Salze ders. das. S. 429.

Carbonyl-o-Amidophenol s. o-Amidophenol.
Carbonylchlorphenolchlorimid, Darstellung (Jacoby) 37, 41; Verhalten gegen Reagentien S. 42; Explosion des C. S. 43.
Chinolinderivate, Ch. aus Isatinsäure (Pfitzinger) 38, 582.
Chinolinsulfonsäuren, zur Kenntniss der Ch. (Claus) 37, 258; Chinolin-m-sulfonsäure das. S. 261; Chinolin-o-sulfonsäure das. S. 265; Bromchinolin-o-sulfonsäure das. S. 266.
Chloraluminium, über die Produkte der Einw. von Chl. auf Acetylchlorid (Gustavson) 37, 108.
Chlornitrobenzoësäuren, zur Kenntniss der C. (Claus u. Kurz) 37, 196.
m-Chlortoluchinon (Claus u. Jackson) 38, 328.
Chrysoidin-Harnstoff, über C. (Jentzsch) 38, 121, 123; Salze des C. S. 126; Behandlung des C. mit Salzsäure S. 127; Spaltung des C. durch nasc. Wasserst. S. 128.
Condensation der Acetonchloroforme mit Benzol, Toluol u. p-Xylol, veranlasst durch Aluminiumchlorid (Willgerodt u. Genieser) 37, 365.
C. (von Meyer) (vorläuf. Mitth.) 37, 411; über die Einwirkung von Natrium auf Homologe des C.s (von Meyer) das. S. 396; dimolekulares C. (von Meyer) 38, 336, 340.
Cyanisoamyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (Troeger) 37, 409.
Cyanisobutyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (Tröger) 37, 409.
Cyanisopropyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (von Meyer) 37, 396, 400.
Cyanmethyl, über ein dimolekulares C. (Holtzwart) vorläufige Mittheil. 38, 343.
Cyanpropyl, Verhalten des C.s gegen Natrium (von Meyer) 37, 396.
Cyanursaure Salze, Beiträge zur Kenntniss der cyans. S. (Claus u. Putensen) 38, 208.

Dextrose, molekulares Drehungsvermögen d. D. (Sorokin) 37, 320.
Diamidonaphtalin (Ekstrand) 38, 262.
Diazinnaphtoësäure (Ekstrand) 38, 258.
Diazobernsteinsäureäther, Darstellung des D. (Curtius u. Koch) 38, 474; D. und Wasser S. 477; Reduction des D. S. 485.
Diazoessigäther, Darstellung von D. (Curtius) 38, 401, 407; D. u. Wasser S. 423; D. u. organische Säuren S. 429; D. u. Halogene S. 433; D. u. Anilin S. 436; D. u. Säureamide S. 437; Darstellung von Tri-Azoessigsäure aus D. (Curtius u. Lang) das. S. 532.
Diazoessigsäure, über D. u. ihre Derivate (Curtius) 38, 396; allgemeine physikal. Eigenschaften der Aether der D. S. 405; Zusammensetzung der Aether d. D. S. 406; diazoessigs. Salze S. 408; Amid d. D. S. 411; Umwandlungsprodukte der D. S. 413.
Diazophenylendiaminharnstoffbromid (Jentzsch) 38, 136.
α-Diazopropionsäureäther, Darstel-

Diazosuccinaminsäureäther, Darstell. d. D. (Curtius u. Koch) **38**, 475. D. und Wasser S. 479; D. u. organische Säuren S. 482.

Diazoverbindungen der Fettreihe (Curtius) 394. 1. Abhandlung: Ueber Diazoessigsäure u. ihre Derivate das. S. 396 ff.; Oxydation der D. S. 439; Reduction der D. S. 440; 2. Abhandlung: Ueber Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure u. ihre Derivate (Curtius u. Koch) **38**, 472; Beständigkeit der Diazofettsäuren das. S. 487; 3. Abhandlung: Ueber Tri-Azoverbindungen (Curtius u. Lang) das. S. 531.

Dicarbonyl - Triamidobenzol (Jentzsch) **38**, 135.

Dichlornaphtochinon - α - carbonsäure (Ekstrand) **38**, 247.

Dichlor - α - naphtochinonsulfonsäure, über D. (Claus u. v. d. Cloet) **37**, 181; Salze ders. das. S. 182.

m-Dijodchinon (Kehrmann) **37**, 336.

m-Dijodhydrochinon (Kehrmann) **37**, 337.

Dijodparaphenolsulfonsäure (Kehrmann) **37**, 334; über D. Antwort auf die Abhandlung von E. Ostermayer „Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure u. deren Homologen" (Kehrmann) das. S. 359.

Dimethylallen, Isomerisation des D. unter Einwirkung von metall. Natrium (Faworsky) **37**, 417, 423.

$\alpha\gamma$-Dimethyl-p-Toluchinolin, über das D. (Pfitzinger) **38**, 40; Darstellung u. Eigenschaften S. 41; Salze S. 43 ff.

Dinitronaphtylsulfid (Ekstrand) **38**, 143.

α - Dinitrophenyl - phenylhydrazin, über α-D. u. davon derivirende Verbindungen (Willgerodt u. Ferko) **37**, 350, 356.

Dinitroso-azobenzol (Willgerodt u. Ferko) **37**, 352.

Dinitrosomonolonitrazobenzolsulfonsäure (Willgerodt u. Ferko) **37**, 350.

Dioxynaphtalindicarbonsäure (Claus u. Meixner) **37**, 6; Salze ders. das. S. 7.

Dioxynaphtalsäure s. Dioxynaphtalindicarbonsäure.

Dioxystearinsäure (M., C. u. A. Saytzeff) **37**, 283.

Di-Thiocyansäuren, über D. (Klason) **38**, 366; Iso-D. S. 382; normale D. S. 384.

Ditolylmonochlorpseudobutylalkohol (Willgerodt u. Genieser) **37**, 369.

Drehungsvermögen, Wechselbeziehung zwischen dem D. organischer Verbindungen u. der Zusammensetzung derselben (Sorokin) **37**, 320.

Duryl-Methyl-Keton, über (1. 2. 3. 4.) D. u. einige Derivate dess. (Claus u. Föhlisch) **38**, 230.

Eisenoxyd, über Phosphate des E. Hautefeuille u. Margottet **37**, 111.

Elektrochemische Untersuchungen, über neue Apparate für elektroch. U. (v. Klobukow) **37**, 375.

Elektrodenbehälter mit Quecksilbercontacten (v. Klobukow) **37**, 379.

Elektrolyse, über E. d. Phenols mit Wechselströmen (Drechsel) **38**, 65; zur E. mit Wechselströmen das. S. 75.

Enzyme, einige Bemerkungen über E. (Loew) **37**, 101.

Essigsaures Natron, Werthbestimmung des rohen essigs. N. (Neumann) **38**, 91.

Fettreihe, über Diazoverbindungen der F. (Curtius) 1. Abhandl. **38**, 396; allgemein anwendbare Methode, um Nitrite von Amidoverbindungen der F. darzustellen S. 399; Beständigkeitsformen d. Diazofettsäuren S. 487. — s. a. Azo-, Diazo- u. Triazoverbindungen.

Fettsäuren, Entstehung der F. *bei*

Digitized by Google

der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen (Drechsel) 38, 70.
Filtrirvorrichtung, eine bequeme F. (Neumann) 38, 88.
Formose, zur Klarstellung der Beziehungen zwischen F. u. Methylenitan (Loew) 37, 203.
Fumaraminsäure, Bildung d. F. bei Zers. von Diazosuccinaminsäureäther (Curtius u. Koch) 38, 481.

Gasanalyse, eine neue Bürette für G. (Neumann) 38, 85.
Gasentwickelungsapparate, eine Methode zur Entwickelung von Salzsäure-, Ammoniakgas u. Stickstoff mit Hülfe constant wirkender G. (Neumann) 37, 342.
Gold, über die Reaction zwischen G. u. Chlor. Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 (J. Thomsen) 37, 105.
Goldhalogenverbindungen, Beiträge zur Kenntniss d. G. (Krüss u. Schmidt) 38, 77.
Glycinanhydrid, über Gl. u. seine Verbindungen (Curtius u. Goebel) 37, 173.
Glycinäther (Curtius u. Goebel) 37, 159, 104, 168; Entstehung des Diazoessigäthers aus Gl. (Curtius) 38, 398.
Glycocoll, Darstellung von salzs. Gl. aus Hippursäure (Curtius u. Goebel) 37, 157; Darstell. von salzs. Glycinäther aus salzs. G. das. S. 159; G.-anhydrid das. S. 170.
Glycocolläther, über Gl. (Curtius u. Goebel) 37, 150.
Glycolyldibrom-o-toluid (Abenius u. Widmann) 38, 294.
Glycosen, die Anilide u. Toluide der G. (Sorokin) 37, 291; 307.

Helicin, molekulares Drehungsvermögen des Gl. (Sorokin) 37, 320.
Hippursäure, Darstellung von salzs. Glycocoll aus H. (Curtius u. Goebel) 37, 157.
Hydrazine, vorläufige Mitth. zur Kenntniss der H. (Willgerodt) 37, 449.
Hydrophenanilid, Bildung des H.s bei der Elektrolyse des Phenols (Drechsel) 38, 70.
Hydrophenoketon, Bildung des H.s bei der Elektrolyse des Phenols (Drechsel) 38, 70.

α-Imidopropionylcyanäthyl (von Meyer) 38, 340.
Isatinsäure, Chinolinderivate aus I. (Pfitzinger) 38, 582.
Isochinolin, zur Kenntniss des I. (Claus u. Edinger) 38, 491.
Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (Faworsky) 1. Abhandlung 37, 382; 2. Abhandlung das. S. 417; 3. Abhandlung das. S. 531.
Isoölsäure, über eine neue I., die feste Oelsäure (M., C. und A. Saytzeff) 37, 269.
Isophtalsäure, über einige Nitroderivate der I. (Claus und Wyndham) 38, 313; Dinitro-I. u. Salze ders. S. 314; Diamido-I. S. 316; Dibrom-I. S. 317. (4) Nitro-I. S. 318.
Isopropylacetylencarbonsäure, Synthese der I. (Faworsky) 37, 423; Salze ders. das. S. 424 ff.
Isosaccharin, Wirkung von Anilin auf I. (Sorokin) 37, 318.

o-Jod-o-kresol-p-sulfonsäure (Kehrmann) 37, 338.
Jodphenolsulfonsäuren, über J. (Kehrmann) 1. Mittheilung 37, 9; Salze ders. das. S. 11 ff.; 2. Mittheilung das. S. 334. — S. auch Dijodphenolsulfonsäure. — Zur Kenntniss der J. u. deren Homologen (Ostermayer) 37, 213.
Jodstearinsäure (M., C. und A. Saytzeff) 37, 276.
Jodstickstoffe, Jodirung phenolartiger Körper mit den J.n (Willgerodt) 37, 446.
m-Jodtoluchinon (Kehrmann) 37, 340.

Kalischwefelleber u. deren Verhalten in Bezug auf Ultramarinblau (Knapp) 38, 63.
Kalium-Eisensulfid, über die Ein-

Digitized by Google

wirkung des Kupferchlorürs auf K. u. über die Darstellung von künstlichem Kupferkies (Schneider) 38, 569.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, Isomerisationserscheinungen dieser K. (Faworsky) 37, 382. 417.
o-Kresol, zur Kenntniss des o-K. (Claus u. Jackson) 38, 321; o-Nitro-p-brom-o-K. S. 323; o-Amido-p-brom-o-K. S. 324; p-Brom-o-K. S. 324; o-p-Dibrom-o-K. S. 325; o-Chlor-p-brom-o-K. S. 328; p-Chlor-o-K. S. 328; Sulfonsäuren des o-K. S. 329.
Kritik, zur K. der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen" (Michael) 38, 6.
Krotonsäurereihe, zur Alloisomerie in der K. (Michael u. Pendleton) 38, 1.
Kupferchlorür, über die Einwirkung des K. auf Kalium-Eisensulfid und über die Darstellung von künstlichem Kupferkies (Schneider) 38, 569.
Kupferkies, über die Darstellung von künstlichem K. (Schneider) 38, 569.
Kyanäthin, zur Kenntniss der Bildungsweise des K. aus Cyanäthyl (von Meyer), vorläufige Mittheilung 37, 411; neue Bildungsweise des K. (von Meyer) 38, 584.
Kyanamylin (Tröger) 37, 409.
Kyanbutin (Tröger) 37, 407.
Kyanpropin, Darstellung (von Meyer) 37, 397; „Oxybase" aus K. das. S. 398.

Literflasche, eine L. mit Aufsatz (Neumann) 38, 90.

Malaminsäure, Bildung der M. bei Zersetzung von Diazosuccinaminsäureäther (Curtius u. Koch) 38, 479.
Methylenitan, zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose u M. (Loew) 37, 203.
Methylsulfid, Platinverbindungen des M.s (Enebuske) 38, 358.
Milchzucker, Wirkung des Anilins auf M. (Sorokin) 37, 304.
Monophenyldichlorpseudobutylalkohol (Willgerodt u. Genieser) 37, 366.

Naphtalin, Beziehung dess. zum Narcein (Claus u. Meixner) 37, 9.
Naphtalsäure (Claus u. Meixner) 37, 8.
α-Naphtamid, Nitroderivate des α-N.s (Ekstrand) 38, 275.
α-Naphtochinonsulfonsäure, Derivate der α-N. (Claus und v. d. Cloet) 37, 181 ff.
Naphtoësäure, zur Kenntniss der N.n (Ekstrand) 38, 139; Derivate der α-N. S. 146; Monochlormononitro-α-N. S. 170; Monobrom-mononitro-α-N. S. 173; Nitro-α-N. u. rauch. Salzsäure S. 174; Mononitro-α-N. S. 241; Amido-α-N. S. 244, 247; Monacetylamido-α-N. S. 245; Nitroaceto-α-N. S. 247; Monochlormononitro-α-N. S. 253; Chloramido-α-N. S. 254; Dichlormononitro-α-N. S. 255; Dinitroderivate der α-N. S. 256; Diazin-N. S. 258; Diimido-α-N. S. 265; Oxy-α-N. S. 278; Nitrooxy-α-N. S. 282.
Naphtolacton (Ekstrand) 38, 279; Derivate des N. S. 280 ff.
Naphtosyril (Ekstrand) 38, 160; Aceto-N. S. 167; Benzoyl-N. S. 168; β-Naphtoyl N. S. 169; Monobrom-N. S. 173; Dichlor-N. S. 174, 277; Acetodibrom-N. S. 179; Mononitro-N. S. 180; Amido-N. S. 181; Dinitro-N. S. 182; N.-chinon S. 183; N.-toluchinoxalin S. 184; Nitro-N.-chinon S. 185.
Narceïn, zur Kenntniss des N. (A. Claus und Al. Meixner) 37, 1, 9.
Narceïnsäure (Claus u. Meixner) 37, 3; Salze ders. das. S. 4, 5; Zersetzung ders. das. S. 5.
Natriumacetessigäther, zur Constitution des N.s (Michael) 37, 473.
Natriummalonäther, über das Verhalten von N. gegen Resorcinol (Michael) 37, 469.
Natrium-Schwefelleber (Knapp) 38, 49.

Digitized by Google

Nitrile, Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von N.n (von Meyer) 38, 336.
o-Nitro-m-chlorhydrazobenzol und davon derivirende Verbindungen (Willgerodt u. Ferko) 37, 355.
Nitrophenacetursäure (Hotter) 38, 110.
Nomenclatur, zur N. der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten (Widman) 38, 185.

Oelsäure, über die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Oels. resp. deren Triglycerid (Geitel) 37, 53; über eine neue Isoölsäure, die feste Oe. (M., C. u. A. Saytzeff) das. S. 269; Salze ders. das. S. 271; Eigenschaften u. Reactionen das. S. 273 u. f., 284.
Oxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure (Claus u. v d. Cloet) 37, 184; Salze ders. das. S. 184 ff.
β-Oxyphtalsäure, Darstellung ders. aus Dichlornaphtochinonsulfonsäure u. ihren Derivaten (Curtius u. Goebel) 37, 194.
α-Oxystearinsäure (Geitel) 37, 81; Salze ders. das. S. 82 u. f.; Destillation d. α-O. (M., C. u. A. Saytzeff) das. S. 269.

Persulfocyanglykolsäure (Klason) 38, 387.
Persulfocyansäure, über P. (Klason) 38, 366; Iso-P. S. 372; normale P. 373.
Piazin, über einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate u. daraus erhaltene Abkömmlinge des P.s (Abenius u. Widman) 38, 296; Di-o-tolyldiacidhydro-P. S. 305; Einwirk. von alkoholischer Kalilauge auf Di-o-tolyldiacidihydro-P. S. 307; Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf letzteres S. 309.
Pikrylphenylhydrazin, über P. und davon derivirende Nitrosonitrazobenzole (Willgerodt u. Ferko) 37, 346.
Phenacetursäure, über Ph. u. ihre Derivate (Hotter) 38, 97; Synthese der Ph. nach Curtius S. 98; Synthese nach Baum S. 100; Salze der Ph S. 103; Aether der Ph. S. 105; Ph.-amid S. 108; Ph.-amidquecksilber S. 110; Nitroph. S. 110; Amidoph. S. 113.
Phenacetylglycolsäure (Hotter) 38, 114.
Phenol, Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen (Willgerodt) 37, 446; über Elektrolyse des Ph.s mit Wechselströmen (Drechsel) 38, 65.
Phenoxychlor-α-naphtochinonsulfonsäure (Claus u. v. d. Cloet) 37, 187.
Phenylessigsäure, physiologischer Versuch mit Ph. (Hotter) 38, 117.
Phenylhydrazin, Beiträge z. Kenntniss des Ph. (Willgerodt und Ferko) 37, 345.
Phosphate, über Ph. des Eisenoxyds u. der Thonerde (Hautefeuille u. Margottet) 37, 111.
Platinverbindungen, Pl. des Aethylsulfids (C. W. Blomstrand) 38, 352; Pl. des Methylsulfids (Enebuske) das. S. 358; Pl. des Propyls u. Isopropyls (Rudelius) das. S. 497; Pl. des Butyls, Isobutyls und Benzyls (Löndahl) das. S. 512; einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Schwefelplatinbasen (Blomstrand) das. S. 523.
Polymerisation, Beiträge z. Kenntniss der P. von Nitrilen (von Meyer) 38, 336.
α-Propionylcyanäthyl (v. Meyer) 38, 340.
Propyl, Platinsulfinverbindungen des Normal-P.s (Rudelius): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin 38, 497; Verbind. mit vierwerthigem Platin S. 508.
i-Propyl, Platinsulfinverbindungen des i-P.s (Rudelius): Verbindungen mit zweiwerthigem Platin 38, 510; Verbindungen mit vierwerthigem Platin S. 511.
Propylacetylencarbonsäure, Synthese der P. (Faworsky) 37, 418; Salze ders. das. S. 420 ff.
Propylamin, Darstellung von Nor-

Digitized by Google

Quecksilberoxydulsalze, über das Verhalten der Qu. gegen Natron u. Ammoniak (Barfoed), 1. der Natronniederschlag der Qu. **38**, 441.
Quecksilberverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Qu. (C. Rammelsberg) **38**, 558.

Räumliche Anordnung der Atome: zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber räumliche A. d. A. in organischen Molekülen" (Michael) **38**, 6.
Resorcinol, über das Verhalten von Natriummalonäther zu R. (Michael) **37**, 469.

Salicin, molekulares Drehungsvermögen des S.s (Sorokin) **37**, 320.
Salzsäuregas, eine Methode zur Entwickelung von S. mit Hülfe constant wirkender Gasentwickelungsapparate (Neumann) **37**, 342.
Schlagwetter, Untersuchungen über Sch. (Franke) **37**, 91, 113; zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Sch." (Cl. Winkler) **37**, 254.
Schützenhofquelle, chemische Untersuchung der kleinen Sch. zu Wiesbaden (R. Fresenius) **37**, 465.
Schwefel, der schwarze Sch. (Knapp) **38**, 55, 62.
Schwefelplatinbasen, über Sch. mit verschiedenen Alkoholradicalen (mitgetheilt von C. W. Blomstrand) **38**, 345, 497, 512; einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Sch. das. S. 523.
Schweflige Säure, Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze (Röhrig) **37**, 217.
α-Stearinschwefelsäure (Geitel) **37**, 74; Salze ders. das. S. 77 u. f.
Stempelrheostat mit Quecksilbercontacten (v. Klobukow) **37**, 375.
lungsapparate (Neumann) **37**, 342; Bestimmung des Sts in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege (Curtius) **38**, 417; Bestimmung des St.s durch Titriren mittelst Jod S. 422.
Stickstoffkerne, zur Nomenclatur der Verbindungen, welche St. enthalten (Widman) **38**, 185.
Sulfonsäuren, Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen das Chlorid der Benzolsulfinsäure und die Chloranhydride anderer aromatischer S. (R. Otto nach A. Milch) **37**, 213.

Tetramethylbenzoësäure (Claus u. Föhlisch) **38**, 234.
Tetramethylbenzoylameisensäure (Claus u. Föhlisch) **38**, 232.
Tetramethylphenylessigsäure (Claus u. Föhlisch) **38**, 234.
Tetraphenylisobutan (Willgerodt u. Genieser) **37**, 368.
Tetrathionsäure, über die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung (Curtius u. Henkel) **37**, 137.
Thonerde, über Phosphate der Th. (Hautefeuille u. Margottet) **37**, 111.
Toluide, die T. der Glycosen (Sorokin) **37**, 291, 307; Drehungsvermögen ders. das. S. 320.
Toluol, Condensation der Acetonchloroforme mit T. (Willgerodt u. Genieser) **37**, 369.
p-Toluolsulfinsäure, Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen p-T. (R. Otto nach A. Milch) **37**, 211.
p-Toluoltetrasulfid, über p-T. (R. Otto nach A. Milch) **37**, 207.
Tolyldichlorpseudobutylalkohol (Willgerodt und Genieser) **37**, 369.
o-Tolylglycin, Zersetzung des o-T. in der Hitze (Abenius u. Widman) **38**, 303; Chloracetyl-o-T. S. 304; o-Tolylglycinyl-o-T. S. 307.
Tri-Azimidoacetamid, Darstellung des Tr.s (Curtius u. Lang)

Digitized by Google

38, 544; Salze des Tr.s das. S. 547.
Tri-Azoessigsäure, Darstellung von Tr. aus Diazoessigäther (Curtius u. Lang) 38, 532; allgemeine Eigenschaften der Tr. das. S. 537; Aether der Tr. das. S. 539; Amid der Tr. das. S. 542; Verhalten der Tr. beim Erhitzen das. S. 549; Bildung eines Körpers $C_3H_6N_6$ aus Tr. das. S. 550; Salze dieses Körpers S. 551; Einwirkung von Alkalien u. von Ammoniak auf Tr. das. S. 552; Tr. u. salpetrige Säure das. S. 557.
Tri-Azoverbindungen, über Tr. (Curtius u. Lang) 38, 531.
Triphenylpseudobutylalkohol (Willgerodt u. Genieser) 37, 368.
Tropftrichter, ein Tr. mit Dreiweghahn (Neumann) 38, 89.

Ultramarin auf nassem Wege (Knapp) 38, 48; Erklärung d. Vorgänge S. 60.

Wackenroder's Lösung, über die Gewinnung von tetrathions. Salzen aus W. (Curtius u. Henkel) 37, 137.
Wasser, Beitrag zur Härtebestimmung des W.s (von Cochenhausen) 37, 413.

Xanthanwasserstoff (Klason) 38, 372.

Autorenregister.

Abenius, P. W., u. O. Widman, über die Einwirkung des Broms auf Orthoacettoluid bei hoher Temperatur 38, 285; über einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins 38, 296.

Barfoed, C., über das Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natron u. Ammoniak 38, 441.
Blomstrand, C. W., über Schwefelplatinbasen mit verschiedenen Alkoholradikalen 38, 345; I. Platinverbindungen des Aethylsulfids das. S. 345; II. Platinverbindungen des Methylsulfids (Blomstrand u. C. Enebuske) das. S. 358. III. Platinverbindungen des Propyls u. Isopropyls (Blomstrand u. Carl Rudelius) das. S. 497; über das Verhalten des Amylsulfids u. einige allgemeine Bemerkungen über die Entstehungsweise der Schwefelplatinbasen das. S. 523.
Claus, A., Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Freiburg i. B. 37, 1, 9, 14, 181, 196, 202, 258, 334, 446, 449, 455; 38, 208, 230, 313, 321, 387, 491.
Claus, A., über (2—5) Bibromcymol 37, 14; Berichtigung das. S. 202; zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren das. S. 258; über die Constitution des Benzols u. die centrale Bindung der aromatischen Kohlenstoffkerne das. S. 455.
Claus, A. u. A. Edinger, zur Kenntniss des Isochinolins 38, 491.
Claus, A., u. E. Föhlisch, über (1. 2. 3. 4.) Duryl-Methyl-Keton u. einige Derivate ders. 38, 230.
Claus, A., u. U. A. Jackson, zur Kenntniss des Orthokresols 38, 321.
Claus, A., u. H. Kurz, zur Kenntniss der Chlornitrobenzoësäure 37, 196.
Claus, A., u. Al. Meixner, zur Kenntniss des Narceïns 37, 1.

Digitized by Google

trage zur Kenntniss der cyanursauren Salze 38, 208.
Claus, A., u. Schoneveld van der Cloet, über Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure 37, 181.
Claus, A., u. G. N. Vis, zur Kenntniss der beiden m-Bromchinoline 38, 887.
Claus, A., u. St. Wyndham, über einige Nitroderivate der Isophtalsäure 38, 313.
Cloet, Schoneveld van der, s. Claus u. S. van der Cloet.
Cochenhausen, E. von, Beitrag zur Härtebestimmung des Wassers 37, 413.
Curtius, Th., Diazo- u. Azoverbindungen der Fettreihe 38, 394; I. Abhandlung über Diazoessigsäure u. ihre Derivate das. S. 396; II. Abhandlung: Über Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure, α-Diazopropionsäure u. ihre Derivate (Curtius u. Franz Koch) das. S. 472.
Curtius, Th., u. Fr. Göbel, über Glycocoläther 37, 150.
Curtius, Th., u. F. Henkel, über die Gewinnung von tetrathionsauren Salzen aus Wackenroder's Lösung 37, 137.
Curtius, Th., u. J. Lang, über Tri-Azoverbindungen 38, 531.

Demjanoff, N., s. G. Gustavson u. N. Demjanoff.
Drechsel, E., über Elektrolyse des Phenols durch Wechselströme 38, 65; zur Elektrolyse mit Wechselströmen das. S. 75.

Ekstrand, A. G., zur Kenntniss der Naphtoësäure 38, 139.
Edinger, Alb., s. A. Claus u. A. Edinger.
Enebuske, C., s. Blomstrand.

Faworsky, Al., Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. I. Abhandlung 37, 382; II. Abhandlung das. S. 417; III. Abhandlung das. S. 531.
Ferko, M., s. C. Willgerodt u. M. Ferko.
37, 431.
Föhlisch, E., s. A. Claus u. E. Föhlisch.
Franke, B., Untersuchungen über Schlagwetter 37, 91, 113.
Fresenius, R., chemische Untersuchung der kleinen Schützenhofquelle in Wiesbaden 37, 465; chemische Analyse der Sookquelle im Admiralsgartenbad zu Berlin 38, 236.

Geitel, A. C., über die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Ölsäure, resp. deren Triglyceride 37, 53.
Genieser, Ad., s. C. Willgerodt u. Ad. Genieser.
Georgievič, P., zur Kenntnis der Borsäure 38, 118, 241.
Göbel, Fr., s. Th. Curtius u. Fr. Göbel.
Gustavson, G., über die Produkte der Einwirkung von Chloraluminium auf Acetylchlorid 37, 108.
Gustavson, G., u. N. Demjanoff, über die Darstellung u. Eigenschaften des Allens 38, 201.

Hautefeuille, P., u. J. Margottet, über Phosphate des Eisenoxyds u. der Thonerde 37, 111.
Henkel, F., s. Th. Curtius u. F. Henkel.
Holtzwart, R., über dimolekulares Cyanmethyl: $C_4H_6N_2$ (vorläuf. Mittheilung) 38, 343.
Hotter, E., über die Phenacetursäure u. ihre Derivate 38, 97.

Jackson, U. A., s. A. Claus u. U. A. Jackson.
Jacoby, R., über die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-o-Amidophenol 37, 28.
Jentzsch, A., über Chrysoïdin- u. Amidophenylen-Harnstoff 38, 121.

Kehrmann, Fr., über Jodphenolsulfonsäuren 37, 9, 334; über Dijodphenolsulfonsäure (Antwort

Digitized by Google

auf E. Ostermayer's Abhandlung: „Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure etc.") das. S. 359; Berichtigung das. S. 472.
Klason, P., über Persulfocyansäure u. Di-Thiocyansäuren **38**, 366.
Klobukow, N. von, über neue Apparate für elektrotechnische Untersuchungen **37**, 375.
Knapp, Fr., Ultramarinblau auf nassem Wege (Fortsetzung) **38**, 48.
Koch, Fr., s. Curtius.
Krüss, G., u. F. W. Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Goldhalogenverbindungen **38**, 77.
Kurz, H., s. A. Claus u. H. Kurz.

Lang, J., s. Th. Curtius u. J. Lang.
Loew, O., einige Bemerkungen über Enzyme **37**, 101; zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose u. Methylenitan das. S. 203.

Margottet, J., s. P. Hautefeuille u. J. Margottet.
Meixner, Al., s. A. Claus u. Al. Meixner.
Meyer, E. von, über die Einwirkung von Natrium auf Homologe des Cyanäthyls **37**, 396; zur Kenntniss der Bildungsweise des Kyanäthins aus Cyanäthyl das. S. 411; dimolekulares Cyanäthyl $C_6H_{10}N_2$ **38**, 336; neue Bildungsweise des Kyanäthins **38**, 584.
Meyer, E. von, Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer: Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen **38**, 336, 343.
Michael, A., über das Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcinol **37**, 469; zur Constitution des Natriumacetessigäthers das. S. 473; zur Kritik der Abhandlung von J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen" **38**, 6.
Michael, A., u. H. Pendleton, zur Alloisomerie in der Krotonsäurereihe **38**, 1.
Milch, A., s. R. Otto.

Neumann, G., eine Methode zur Entwickelung von Salzsäure-, Ammoniakgas u. Stickstoff mit Hülfe constant wirkender Gasentwickelungsapparate **37**, 342; Apparate zur quantitativen chemischen Analyse **38**, 85.

Ostermayer, E., zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure u. deren Homologen **37**, 213.
Otto, R., über Benzoltetrasulfid u. p-Toluoltetrasulfid (nach Untersuchungen von A. Milch) **37**, 207.

Pendleton, H., s. A. Michael u. H. Pendleton.
Pfitzinger, W., über das α-γ-Dimethyl-p-Toluchinon **38**, 40; Chinolinderivate aus Isatinsäure das. S. 582.
Putensen, O., s. A. Claus u. O. Putensen.

Rammelsberg, C., Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen **38**, 558.
Röhrig, A., Revision einiger älterer Angaben über schwefligsaure Salze **37**, 217.
Rudelius, C., s. Blomstrand.

Saytzeff, M., Const. u. Al., über eine neue Isoölsäure, die feste Ölsäure **37**, 269.
Schneider, R., über die Einwirkung des Kupferchlorürs auf Kalium-Eisensulfid u. über die Darstellung von künstlichem Kupferkies **38**, 569.
Sorokin, Bas., die Anilide u. Toluide der Glycosen **37**, 291; Wirkung von Anilin auf Isosaccharin das. S. 318; Wechselbeziehung zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen u. der Zusammensetzung derselben. Molekulares Drehungsvermögen des Anilids u. Toluids der Dextrose, des Salicins u. des Helicins das. S. 320.

Digitized by Google

zwischen Gold u. Chlor. Darstellung der Verbindung Au_2Cl_4 **37**, 105.
Tröger, J., Verhalten des Cyanisobutyls u. Cyanisoamyls gegen Natrium **37**, 407.

Vis, G. N., s. A. Claus u. G. N. Vis.

Weddige, A., Mittheilungen aus dem Laboratorium von A. W.: Beiträge zur Kenntniss des o-Amidobenzamids **37**, 431.
Widmann, O., zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten **38**, 185; s.
Willgerodt, C., Jodirung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen **37**, 446; vorläufige Mittheilung zur Kenntniss der Hydrazine das. S. 449.
Willgerodt, C., u. M. Ferko, Beiträge zur Kenntniss des Phenylhydrazins **37**, 345.
Willgerodt, C., u. Ad. Genieser, Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms **37**, 361.
Winkler, Cl. zu Br. Franke's Abhandlung: „Untersuchungen über Schlagwetter" **37**, 254.
Wyndham, St., s. A. Claus u. St. Wyndham.

Berichtigungen.

Bd. **38**, S. 221, Zeile 13 v. u. lies ONH_3 statt ONH_4.
„ „ „ 223, „ 3 v. ob. lies 16,55 statt 15,55.
„ „ „ 348, „ 6 v. u. „ Diammin- statt Diamin-.
„ „ „ 348, „ 3 v. u. „ Diamminchlorid statt Diaminchlorid.
„ „ „ 352, „ 17 v. ob. „ C. W. Blomstrand statt Chr. Blomstrand.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google